

Электронный учебно-методический комплекс

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебная программа дисциплины

➤ Курс лекций

Лабораторный практикум

Методические указания по самостоятельной работе

Банк тестовых заданий в системе UniTest



Красноярск
ИПК СФУ
2008

УДК 540

ББК 24.1

Н52

Авторы:

**С. Д. Кирик, Г. А. Королева, Н. М. Вострикова, Г. Т. Королев, Н. Н. Головнев,
С. В. Сайкова**

Электронный учебно-методический комплекс по дисциплине «Неорганическая химия» подготовлен в рамках реализации в 2007 г. программы развития ФГOU ВПО «Сибирский федеральный университет» на 2007–2010 гг. по разделу «Модернизация образовательного процесса».

Рецензенты:

Красноярский краевой фонд науки;

Экспертная комиссия СФУ по подготовке учебно-методических комплексов дисциплин

Н52 Неорганическая химия. Версия 1.0 [Электронный ресурс] : курс лекций / С. Д. Кирик, Г. А. Королева, Н. М. Вострикова и др. – Электрон. дан. (3 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2008. – (Неорганическая химия : УМКД № 265-2007 / рук. творч. коллектива С. Д. Кирик). – 1 электрон. опт. диск (DVD). – Систем. требования : Intel Pentium (или аналогичный процессор других производителей) 1 ГГц ; 512 Мб оперативной памяти ; 3 Мб свободного дискового пространства ; привод DVD ; операционная система Microsoft Windows 2000 SP 4 / XP SP 2 / Vista (32 бит) ; Adobe Reader 7.0 (или аналогичный продукт для чтения файлов формата pdf).

ISBN 978-5-7638-1497-2 (комплекса)

Номер гос. регистрации в ФГУП НТЦ «Информрегистр» 0320802707 от 01.01.0001 г. (комплекса)

Настоящее издание является частью электронного учебно-методического комплекса по дисциплине «Неорганическая химия», включающего учебную программу, лабораторный практикум, методические указания по самостоятельной работе, контрольно-измерительные материалы «Неорганическая химия. Банк тестовых заданий», наглядное пособие «Неорганическая химия. Презентационные материалы».

Курс лекций содержит три модуля, объединяющих разделы и темы по неорганической химии. Первый модуль посвящен общетеоретическим вопросам, второй – химическим элементам и их соединениям, третий – химической идентификации и анализу веществ. В лекциях полно излагается теоретический материал, в конце каждой лекции приведены контрольные вопросы и проверочные упражнения.

Предназначен для студентов направлений подготовки бакалавров 150100.62 «Металлургия», 280200.62 «Защита окружающей среды» укрупненных групп 150000 «Металлургия, машиностроение, металлообработка», 280000 «Безопасность жизнедеятельности, природообустройство и защита окружающей среды».

© Сибирский федеральный университет, 2008

Рекомендовано к изданию
Инновационно-методическим управлением СФУ

Редактор Т. М. Пыжик

Разработка и оформление электронного образовательного ресурса: Центр технологий электронного обучения информационно-аналитического департамента СФУ; лаборатория по разработке мультимедийных электронных образовательных ресурсов при КрЦНИТ

Содержимое ресурса охраняется законом об авторском праве. Несанкционированное копирование и использование данного продукта запрещается. Встречающиеся названия программного обеспечения, изделий, устройств или систем могут являться зарегистрированными товарными знаками тех или иных фирм.

Подп. к использованию 01.09.2008

Объем 3 Мб

Красноярск: СФУ, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ	8
МОДУЛЬ 1. ОБЩЕТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	9
РАЗДЕЛ 1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	9
Тема 1. Элементы химической термодинамики	9
1.1. Основные понятия химической термодинамики.....	9
1.2. Понятие о внутренней энергии. Энергетические эффекты химических реакций.....	11
1.3. Химические реакции при постоянном давлении и объеме. Энталпия... <td>12</td>	12
1.4. Термохимические уравнения.....	14
1.5. Энтропия. Направленность химических реакций.....	18
1.6. Свободная энергия Гиббса	22
Контрольные вопросы и упражнения.....	25
Тема 2. Химическая кинетика и равновесие.....	26
2.1. Основные понятия химической кинетики	26
2.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов	27
2.3. Зависимость скорости реакции от температуры	30
2.4. Влияние катализатора на скорость химической реакции.....	33
2.5. Механизмы химических реакций	35
2.6. Химическое равновесие	36
2.6.1. Константа гомогенного химического равновесия.....	36
2.6.2. Равновесие в гетерогенных системах.....	38
2.6.3. Влияние температуры на константу равновесия	39
2.7. Фазовые равновесия. Правило фаз Гиббса	41
Контрольные вопросы и упражнения.....	44
РАЗДЕЛ 2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.....	46
Тема 3. Электронное строение атома	46
3.1. Модели строения атома	46
3.2. Квантовомеханическая модель.....	47
Тема 4. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	51
4.1. Структура Периодической системы элементов Д. И. Менделеева	51
4.2. Изменение основных характеристик атомов в периодах и подгруппах ..	53
4.2.1. Атомные и ионные радиусы.....	53
4.2.2. Энергия ионизации	54
4.2.3. Сродство к электрону	55
4.2.4. Электроотрицательность	56



4.2.5. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов	57
4.2.6. Окислительно-восстановительные свойства	58
Контрольные вопросы и упражнения.....	59
РАЗДЕЛ 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	61
Тема 5. Химическая связь	61
5.1. Определение и характеристики химической связи	61
5.2. Метод валентных связей. Ковалентная связь	63
5.3. Пространственная структура молекул.....	68
5.4. Метод молекулярных орбиталей.....	75
5.5. Ионная химическая связь.....	80
5.6. Межмолекулярное взаимодействие. Агрегатное состояние вещества	81
Контрольные вопросы и упражнения.....	85
РАЗДЕЛ 4. РАСТВОРЫ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	86
Тема 6. Растворы и их свойства.....	86
6.1. Дисперсные системы.....	86
6.2. Закономерности образования растворов	88
6.3. Растворимость веществ	89
6.4. Способы выражения состава растворов	91
6.5. Общие свойства растворов	93
6.5.1. Давление пара над раствором.....	94
6.5.2. Температура кипения и кристаллизации растворов	94
6.5.3. Осмотическое давление	95
Контрольные вопросы и упражнения.....	97
Тема 7. Ионные равновесия в растворах электролитов.....	97
7.1. Теория электрической диссоциации	97
7.1.1. Степень диссоциации	98
7.1.2. Константа диссоциации	99
7.2. Растворы слабых электролитов.....	100
7.2.1. Диссоциация воды	101
7.3. Растворы сильных электролитов	102
7.4. Кислотно-основные равновесия.....	104
7.4.1. Протолитическая теория кислот и оснований	104
7.4.2. Другие теории кислот и оснований.....	106
7.4.3. Ионообменные реакции.....	106
7.4.4. Гидролиз соединений	107
7.4.5. Произведение растворимости	112
Контрольные вопросы и упражнения.....	113
РАЗДЕЛ 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ...	115
Тема 8. Окислительно-восстановительные реакции.....	115
8.1. Степень окисления	116
8.2. Типичные окислители и восстановители	117
8.3. Типы окислительно-восстановительных реакций.....	117
8.4. Влияние условий на протекание ОВР	118



8.5. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций...	119
8.5.1. Метод электронного баланса.....	120
8.5.2. Ионно-электронный метод	121
8.6. Окислительно-восстановительные потенциалы	122
8.6.1. Формирование ДЭС. Виды электродов.....	122
8.6.2. Стандартный ОВП. Водородный электрод	124
8.6.3. Формула Нернста.....	126
8.6.4. Направление ОВР	127
Контрольные вопросы и упражнения.....	128
Тема 9. Основы электрохимии.....	129
9.1. Гальванические элементы.....	129
9.2. Аккумуляторы.....	132
9.3. Коррозия металлов. Способы защиты от коррозии	133
9.4. Электролиз как электрохимический процесс	138
9.4.2. Электролиз водных растворов электролитов.....	139
9.4.3. Примеры электролиза	141
9.4.4. Количественные соотношения при электролизе.....	142
Контрольные вопросы и упражнения.....	143

МОДУЛЬ 2. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ 144

РАЗДЕЛ 6. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ 144

Тема 10. Обзор химических свойств неметаллов и их соединений 144
10.1. Общая характеристика неметаллов
10.2. Распространение в природе и способы получения.....
10.3. Важнейшие соединения неметаллов.....
10.3.1. Водородные соединения неметаллов.....
10.3.2. Кислородсодержащие соединения неметаллов
Контрольные вопросы и упражнения.....

Тема 11. Комплексные соединения..... 155

11.1. Основные понятия координационной теории.....
11.2. Классификация комплексных соединений
11.3. Изомерия комплексных соединений.....
11.4. Природа химической связи в комплексных соединениях
11.5. Номенклатура комплексных соединений.....
11.6. Ионные равновесия в растворах комплексных соединений
11.7. Применение комплексных соединений
Контрольные вопросы и упражнения.....

Тема 12. Свойства металлов и их соединений

12.1. Общая характеристика металлов.....
12.2. Классификация металлов
12.3. Химическая связь в металлах и физические свойства.....



12.4. Химические свойства металлов.....	176
12.4.1. Бинарные соединения металлов.....	177
12.4.2. Взаимодействие металлов с кислотами	178
12.4.3. Взаимодействие металлов со смесями кислот	181
12.4.4. Взаимодействие металлов с водой, щелочами	181
12.5. Металлы в природе. Способы получения металлов.....	182
Контрольные вопросы и упражнения.....	186
12.6. Химия s-металлов и их соединений	187
12.6.1. Распространение в природе и получение.....	188
12.6.2. Физические свойства	189
12.6.3. Химические свойства.....	190
12.6.4. Соединения s-металлов	192
12.6.5. Применение	195
Контрольные вопросы и упражнения.....	195
12.7. Химия p-металлов и их соединений	196
12.7.1. Распространение в природе и получение.....	196
12.7.2. Физические и химические свойства.....	197
12.7.3. Соединения p-металлов	200
12.7.4. Применение	203
Контрольные вопросы и упражнения.....	203
12.8. Химия d-металлов и их соединений	204
12.8.1. Окислительно-восстановительные свойства	207
12.8.2. Кислотно-основные свойства.....	209
Контрольные вопросы и упражнения.....	212
12.9. Химия f-металлов и их соединений	212
12.9.1. Распространение f-элементов в природе и получение	216
12.9.2. Физические свойства	217
12.9.3. Химические свойства.....	218
12.9.4. Соединения f-металлов	221
12.9.5. Применение	222
Контрольные вопросы и упражнения.....	223
МОДУЛЬ 3. ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА.....	225
РАЗДЕЛ 7. ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА.....	225
 Тема 13. Химические и физико-химические методы анализа	225
13.1. Основные принципы качественного анализа	225
Контрольные вопросы и упражнения.....	232
13.2. Титриметрический анализ	233
Контрольные вопросы и упражнения.....	239
13.3. Общая характеристика физико-химических методов анализа	240
13.4. Потенциометрия. Электродный потенциал. Уравнение Нернста	243
Контрольные вопросы и упражнения.....	248

Тема 14. Физические методы анализа	249
14.1. Спектральный анализ	249
14.2. Методы, основанные на взаимодействии вещества с магнитным полем.....	251
14.3. Колебательная спектроскопия	256
14.4. Рентгенофлуоресцентный метод анализа	259
14.5. Радиоактивационный метод анализа	262
14.6. Выбор схемы и метода анализа	263
Контрольные вопросы и упражнения.....	265

Предисловие

Неорганическая химия есть одна из самых значимых областей естествознания – комплекса наук, изучающих сущность явлений природы, познающих ее законы и использующих их в практической деятельности общества, в науке, технике и производстве. Изучаемый в вузах курс неорганической химии имеет большое значение для подготовки высококвалифицированных инженеров-металлургов и исследователей, хорошо знакомых не только с новейшими достижениями теории и практики по своей специальности, но и обладающих широким научно-техническим кругозором.

Химическая подготовка современного специалиста заключается не в накоплении фактических сведений о свойствах различных материалов, не в запоминании существующих технологических рекомендаций, а в формировании необходимых компетенций, позволяющих критически осмыслять накопленный опыт и создавать новые технологические процессы, в полной мере соответствующие потребностям современного общества и реалиям настоящего времени.

Для закрепления, а также для проверки усвоения основных положений курса неорганической химии в конце каждой темы приведены контрольные вопросы и упражнения.



МОДУЛЬ 1. ОБЩЕТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

РАЗДЕЛ 1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Тема 1. Элементы химической термодинамики

1.1. Основные понятия химической термодинамики

Термодинамика – наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию. Химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах. Объект изучения термодинамики – термодинамические *системы*, т. е. макроскопические объекты, отделенные от окружающего пространства реальной или мысленной поверхностью.

Системы бывают: *открытые*, где существует обмен энергией и веществом с окружающей средой; *закрытые*, где существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом; *изолированные*, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.

Состояние системы описывают с помощью макроскопических *параметров*, например, температуры, давления, объема и т. д., а также с использованием термодинамических *функций*, зависящих от параметров. Различают: *функции состояния* (зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено); *функции перехода* (значение зависит от пути, по которому происходит изменение системы). Примеры функций состояния: внутренняя энергия U , энталпия H , свободная энергия Гиббса G , энтропия S . Их изменение при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется только этими состояниями. Примеры функций перехода: теплота Q и работа A . Параметры системы могут зависеть или не зависеть от времени.

Различают следующие *состояния* термодинамических систем: *равновесное*, когда параметры системы не зависят от времени; *неравновесное*, когда параметры системы зависят от времени. Если хотя бы один из параметров системы меняется со временем, то говорят, что в системе происходит *процесс*. Процессы бывают: *обратимые*, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить по одному и тому же пути, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений; *равновесные*, которые происходят под действием бесконечно малого внешнего воздействия; *необратимые*, или *неравновесные*, когда параметры меняются с конечной скоростью.



Все выводы и соотношения термодинамики основаны на двух постулатах (исходных положениях) и трех законах (началах).

Первый постулат термодинамики. любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти. Это положение ограничивает размер систем, которые описывает термодинамика. Оно не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопических систем с малым числом частиц. Системы галактического размера самопроизвольно не приходят в состояние равновесия благодаря дальнодействующим гравитационным силам. Микроскопические системы могут самопроизвольно выходить из состояния равновесия; это явление называют *флуктуациями*. Нижний предел для числа частиц в термодинамической системе – порядка 10^{18} . Переход системы в равновесное состояние называют *релаксацией*. Основной постулат термодинамики ничего не говорит о времени релаксации. В классической равновесной термодинамике *вообще нет времени*. Термодинамика позволяет установить только возможность протекания процессов, но не может определить скорость этих процессов.

Второе исходное положение (постулат), или **нулевой закон** термодинамики описывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия: *если система A находится в тепловом равновесии с системой B, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой C, то системы A и C также находятся в тепловом равновесии*. Это свойство говорит о существовании особого параметра, характеризующего состояние теплового равновесия. Этот параметр называют *температурой*. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру. Таким образом, нулевой закон есть постулат о существовании температуры.

Первый закон (первое начало) термодинамики – это, фактически, закон сохранения энергии. Он утверждает, что энергия изолированной системы постоянна. В соответствии с ним энергия неуничтожима и способна переходить из одного вида в другой в строго эквивалентных соотношениях.

В неизолированной системе энергия может изменяться за счет: а) совершения работы над окружающей средой; б) теплообмена с окружающей средой. Для описания этих изменений вводят функцию состояния – внутреннюю энергию U и две функции перехода – теплоту Q и работу A .

Передача энергии от системы к внешней среде (или наоборот) осуществляется либо в виде работы, либо в виде теплоты. При совершении работы система преодолевает противодействие внешних сил (механических, электрических, магнитных и т. д.). Величина совершенной работы не зависит от температуры, работа связана с целенаправленным перемещением больших количеств вещества (например, расширение или сжатие системы). Передача энергии за счет различия в температурах системы и внешней среды (или двух тел) называется *теплотой*, она зависит от температуры и не связана с переносом массы веществ.

Для однозначного определения состояния любой системы достаточно знать его четыре основных характеристики, легко определяемые



экспериментально, а именно температуру T , давление P , объем V и число молей веществ n_i (или концентрации C_i). Их называют термодинамическими параметрами системы. При изменении хотя бы одного из них изменяется состояние системы.

1.2. Понятие о внутренней энергии. Энергетические эффекты химических реакций

Математически первое начало термодинамики может быть записано в виде

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (1.1)$$

согласно которому изменение внутренней энергии системы (dU) равно количеству теплоты (δQ), перешедшей от системы к внешней среде (или, наоборот), за вычетом всех видов работ (δA), совершенных системой над внешней средой (или наоборот). В случае передачи теплоты от системы к внешней среде припишем положительный знак, а во втором – отрицательный.

Внутренняя энергия системы (вещества или совокупности веществ) включает энергию взаимодействия ядер с ядрами, электронов с электронами, электронов с ядрами, энергию, связанную с движением ядер, кинетическую энергию электронов, ядерную энергию, энергию межмолекулярного взаимодействия и другие виды энергий, за исключением кинетической и потенциальной энергии системы как целого. Внутренняя энергия зависит от природы вещества, его массы и от условий, при которых оно находится. Величина ΔU считается положительной ($\Delta U > 0$), если в каком-либо процессе внутренняя энергия системы возрастает. Если внутренняя энергия системы уменьшается, величина ΔU считается отрицательной ($\Delta U < 0$).

При химических реакциях одни вещества превращаются в другие и внутренняя энергия, которая зависит от природы вещества, изменяется. Суммарная внутренняя энергия продуктов реакции будет отличаться от суммарной внутренней энергии исходных веществ. Следовательно, любая химическая реакция сопровождается энергетическим эффектом, т. е. выделением или поглощением энергии в той или иной формах. Так, в ходе химической реакции может совершаться механическая работа, работа по переносу электрического заряда (в окислительно-восстановительных реакциях), выделяться или поглощаться теплота.

Чаще всего при химических реакциях выделяется или поглощается теплота. Количество теплоты, выделенной или поглощенной при химической реакции, называют тепловым эффектом химической реакции (Q). Раздел химии, изучающий тепловые эффекты реакций, называется термохимией. Тепловые эффекты реакций выражают в килоджоулях (кДж).

Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются экзотермическими ($+Q$), а реакции, при которых теплота поглощается, – эндотермическими ($-Q$).



Изучение энергетических эффектов химических реакций дает возможность правильно производить расчеты, связанные с работой двигателей, тепловых электростанций, различных отопительных систем.

Знание тепловых эффектов химических реакций позволяет рассчитывать тепловые балансы различных химических процессов для правильного проектирования заводской аппаратуры. Важно знать тепловые эффекты реакций и для того, чтобы определять возможность протекания реакций, рассчитывать энергию кристаллических решеток, межатомных и межмолекулярных связей и т. Д.

Изучение энергетической стороны химических реакций важно и для биохимии, так как существование живого организма требует источника энергии для процессов жизнедеятельности.

1.3. Химические реакции при постоянном давлении и объеме. Энтальпия

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении ($P = \text{const}$) и реже при постоянном объеме ($V = \text{const}$). *Химические реакции, протекающие при постоянном давлении, называются изобарными, а при постоянном объеме – изохорными.*

Большинство химических процессов, протекающих в природе, лабораториях и промышленных условиях, происходят при $P = \text{const}$, чаще всего атмосферном давлении, поэтому в дальнейшем больше внимания будет уделяться тепловым эффектам при постоянном давлении. Для химических процессов обычно достаточно учитывать только работу изменения объема газа A_V , которая при постоянном давлении P находится из уравнения

$$A_V = P(V_k - V_n),$$

где V_k и V_n – конечный и начальный объем системы соответственно.

Предположим, что некоторая реакция является эндотермической, т. е. $Q_p < 0$ и работа расширения газа – это единственный вид работ в системе, тогда уравнение первого начала термодинамики примет вид:

$$-Q_p = \Delta U + P(V_k - V_n),$$

так как $\Delta U = U_k - U_n$, то

$$-Q_p = (U_n - U_k) + P(V_k - V_n).$$

Последнее уравнение можно преобразовать, сгруппировав величины U и V с соответствующими индексами, относящимися к конечному и начальному состоянию системы

$$-Q_p = (U_k + PV_k) - (U_n + PV_n).$$

При подводе к системе тепловой энергии, как в случае рассматриваемой эндотермической реакции, внутренняя энергия и объем системы увеличиваются, т. е. $U_k - U_n > 0$ и $V_k - V_n > 0$. Тогда значение правой части приведенного выше уравнения будет положительным.



Обозначим суммы, стоящие в скобках через H , т. е. $U + PV = H$.

Величина H называется *энталпийей* системы. Подставим H с соответствующими индексами (H_k и H_n) в предыдущее уравнение и получим

$$-Q_p = H_k - H_n = \Delta H \text{ (или } Q_p = -\Delta H), \quad (1.2)$$

т. е. при $P = \text{const}$ изменение энталпиии системы (ΔH) равно тепловому эффекту, взятому с противоположным знаком.

Под тепловым эффектом химической реакции понимают значение ΔH (которое называют просто "энталпийей реакции"). Абсолютное значение энталпиии, так же, как и внутренней энергии, определить экспериментально невозможно, но можно измерить величину Q_p и найти изменение энталпиии ΔH .

При экзотермических реакциях теплота выделяется ($Q_p > 0$), при этом энталпия системы уменьшается, а величину ΔH считают отрицательной ($\Delta H < 0$). При эндотермических реакциях теплота поглощается, при этом энталпия системы увеличивается, а величину ΔH считают положительной ($\Delta H > 0$).

Если реакция происходит в автоклаве, т. е. $V = \text{const}$, то система не имеет возможности расширяться и совершать работу. Отсюда ясно, что в уравнении слагаемое $P\Delta V$ равно нулю и тепловой эффект реакции при постоянном объеме (Q_v) равен

$$-Q_v = \Delta U. \quad (1.3)$$

Таким образом, тепловой эффект реакции при $V = \text{const}$ связан только с изменением внутренней энергии системы.

Энталпиии (теплоты) образования химических соединений. Для того чтобы облегчить сравнение энталпий различных реакций, используют понятие "стандартное состояние". Стандартное состояние – это состояние чистого вещества при давлении 101,3 кПа и заданной температуре. Для газов – это состояние идеального газа при давлении 101,3 кПа.

При расчетах тепловых эффектов различных химических реакций особое значение имеют энталпиии образования химических соединений.

Энталпиеи образования данного химического соединения называется тепловой эффект реакции образования одного моль этого соединения из простых веществ в стандартном состоянии.

Для сравнения тепловых эффектов различных химических процессов, энталпиии образования относят к стандартным условиям. За стандартные условия принимают давление, равное 101,3 кПа, и температуру 298 К. Стандартные энталпиии образования обозначают ΔH_{298}° (часто индекс, указывающий температуру, опускается ΔH°).

Для многих сложных веществ стандартные энталпиии образования известны и сведены в таблицы. Энталпиии образования простых веществ,



устойчивых в стандартных условиях (графит, ромбическая сера, жидкий бром, кристаллический йод и т. д.), принимают равными нулю. В подавляющем большинстве случаев стандартные энталпии образования сложных веществ отрицательны ($\Delta H^\circ < 0$).

Энталпии образования характеризуют устойчивость химических соединений. Чем выше (по абсолютной величине) отрицательное значение энталпии образования химического соединения, тем оно более устойчиво. Соединения с положительными значениями энталпий образования являются неустойчивыми. К числу таких соединений относятся оксид азота(II) ($\Delta H^\circ_{\text{NO}} = +90,27 \text{ кДж/моль}$), оксид азота(IV) ($\Delta H^\circ_{\text{NO}_2} = +33,90 \text{ кДж/моль}$), ацетилен ($\Delta H^\circ_{\text{C}_2\text{H}_2} = +226,75 \text{ кДж/моль}$).

Систематизация стандартных энталпий образования соединений имеет большое значение. Так, например, зная энталпии образования для 100 соединений, можно рассчитывать по ним тепловые эффекты многих тысяч различных реакций, в которых участвуют эти вещества при разных их сочетаниях (см. ниже).

Для некоторых соединений невозможно осуществить реакцию образования их из простых веществ, т. е. нельзя измерить энталпию их образования. Однако если для них удается осуществить реакцию горения, то определяемая при этом теплота сгорания соединений имеет также большое практическое применение в термохимических расчетах, как и энталпия образования.

Теплотой сгорания химического соединения называется тепловой эффект реакции окисления кислородом 1 моль данного соединения с образованием $\text{CO}_{2(\text{ж})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, а также других устойчивых оксидов (например, SO_2) или простых веществ (например, N_2).

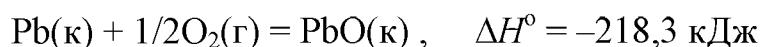
Теплоты сгорания, отнесенные к стандартным условиям $T = 298 \text{ К}$ и $P = 101,3 \text{ кПа}$, называются стандартными теплотами сгорания соединений. Их значения известны для многих веществ.

1.4. Термохимические уравнения

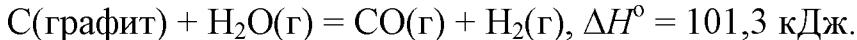
Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций. Уравнения, для которых указывается тепловой эффект, называются *термохимическими*.

При написании термохимических уравнений тепловой эффект указывают в правой части уравнения. Он зависит от агрегатного состояния и типа полиморфных модификаций реагирующих и образующихся веществ, которые указываются в термохимическом уравнении в скобках. При этом кристаллическое состояние обозначается знаком (к) около формулы вещества, жидкое – (ж), растворенное – (р), газообразное – (г).

Напишем термохимические уравнения для экзотермической реакции



и эндотермической реакции



Зависимость энталпии реакции от агрегатного состояния веществ продемонстрируем на одном примере. Для случая образования воды из газообразных водорода и кислорода термохимические уравнения можно представить в следующем виде:

- а) $\text{H}_2\text{(г)} + 1/2\text{O}_2\text{(г)} = \text{H}_2\text{O(g)}$; $\Delta H^\circ = -241,8 \text{ кДж/моль},$
- б) $\text{H}_2\text{(г)} + 1/2\text{O}_2\text{(г)} = \text{H}_2\text{O(ж)}$; $\Delta H^\circ = -285,8 \text{ кДж/моль},$
- в) $\text{H}_2\text{(г)} + 1/2\text{O}_2\text{(г)} = \text{H}_2\text{O(к)}$; $\Delta H^\circ = -291,9 \text{ кДж/моль}.$

Уравнение (а) соответствует образованию одного моль воды в виде пара, уравнение (б) – одного моль жидкой воды, а уравнение (в) – одного моль воды в виде льда. Как следует из приведенных уравнений, чтобы отнести энталпию реакции к 1 моль какого-либо вещества, термохимические уравнения иногда записывают с использованием дробных коэффициентов.

Таким образом, агрегатное состояние, как следует из примера с водой, существенно сказывается на величине теплового эффекта реакции.

Основные законы термохимии. Тепловые эффекты реакций можно определить экспериментально в специальном приборе – калориметре. Если экспериментально тепловой эффект реакции измерить невозможно или затруднительно, то в этом случае пользуются термохимическими расчетами, основанными на правилах и законах термохимии. Их используют и в тех случаях, когда невозможно определить экспериментально тепловой эффект реакции образования данного соединения. С этой целью применяется первый закон термохимии. Его формулировка:

тепловой эффект реакции образования сложного вещества из простых веществ равен по абсолютной величине, но противоположен по знаку тепловому эффекту его разложения на простые вещества.

Так, например, хлор непосредственно не соединяется с кислородом, и теплоты образования его оксидов Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_7 измерить экспериментально нельзя, но можно разложить оксиды хлора на простые вещества и измерить тепловой эффект этих реакций. Взяв полученные тепловые эффекты с обратным знаком, получим теплоты образования данных оксидов хлора.

Во многих случаях реакции протекают при постоянном объеме или при постоянном давлении. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях тепловой эффект химической реакции есть функция состояния. При постоянном объеме он равен изменению внутренней энергии $Q_v = -\Delta U$, а при постоянном давлении – изменению энталпии $Q_p = -\Delta H$ (см. выше). Отсюда логически вытекает *второй закон термохимии*, который является основным, он был сформулирован Г. И. Гессом (1840 г.). Согласно этому закону:



тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении ($P = \text{const}$) или постоянном объеме ($V = \text{const}$) зависит только от начального и конечного состояний веществ и не зависит от промежуточных стадий реакции (пути реакции).

Смысл этого закона можно показать на конкретном примере образования оксида углерода(IV) из графита. Этот процесс можно осуществить или сразу, сжигая графит до CO_2 :



или через промежуточную стадию образования оксида углерода(II) CO :

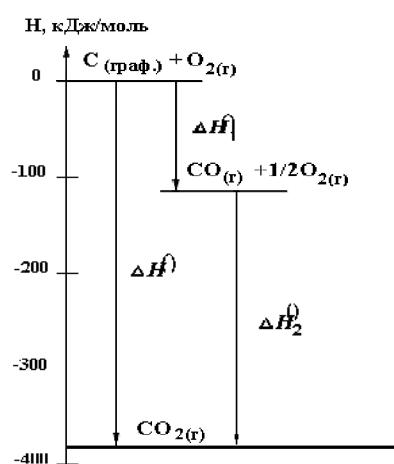
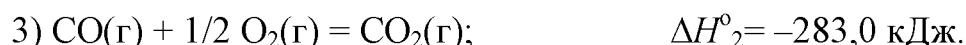


Рис.1.1. Энталпийная диаграмма окисления графита

Наглядно все три процесса можно представить в виде энталпийной диаграммы (рис. 1.1).

Согласно закону Гесса тепловые эффекты образования CO_2 как непосредственно из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования CO равны, отсюда следует, что

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ.$$

Тепловой эффект образования CO опытным путем определить трудно, так как при сгорании графита в общем случае получается смесь CO и CO_2 . Однако если известен общий тепловой эффект реакции ΔH° и тепловой эффект одной из промежуточных стадий ΔH_2° (ΔH° и ΔH_2° можно измерить опытным путем), то можно вычислить ΔH_1° , воспользовавшись уравнением $\Delta H_1^\circ = \Delta H^\circ - \Delta H_2^\circ$.

Подставляя цифровые данные из справочника в это уравнение, получим



$$\Delta H^\circ_1 = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ кДж.}$$

Из закона Гесса вытекает ряд следствий. Два из них:

1) тепловой эффект реакции (ΔH°) равен сумме стандартных энталпий образования продуктов реакции минус сумма стандартных энталпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Тепловой эффект реакции



рассчитывается по уравнению

$$\Delta H^\circ = c \Delta H^\circ_C + d \Delta H^\circ_D - a \Delta H^\circ_A - b \Delta H^\circ_B; \quad (1.5)$$

2) тепловой эффект реакции (ΔH°) равен разности между суммой стандартных теплот сгорания ($\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$) исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.

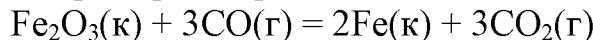
Для реакции (1.4)

$$\Delta H^\circ = a \Delta H^\circ_{\text{сгор}A} + b \Delta H^\circ_{\text{сгор}B} - c \Delta H^\circ_{\text{сгор}C} - d \Delta H^\circ_{\text{сгор}D}. \quad (1.6)$$

Первое следствие имеет общее значение, а второе важно для органических соединений.

Нужно помнить, что при алгебраическом суммировании энталпий образования и теплот сгорания следует учитывать стехиометрические коэффициенты, стоящие перед формулами соответствующих веществ.

Например, для реакции



$$\Delta H^\circ = 3\Delta H^\circ_{\text{CO}_2} - (\Delta H^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 3\Delta H^\circ_{\text{CO}}) \text{ или}$$

$$\Delta H^\circ = 3(-393,5) - [-822,2 + 3(-110,5)] = -27,0 \text{ кДж.}$$

Закон Гесса позволяет вычислить тепловой эффект реакций, экспериментальное определение которых невозможно. Например, энталпию образования $\text{CH}_4(\text{г})$ измерить экспериментально невозможно, но можно вычислить, имея теплоты сгорания метана:



и энталпию образования CO_2 ($\Delta H^\circ_{\text{CO}_2} = -393,5 \text{ кДж/моль}$) и H_2O ($\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -285,8 \text{ кДж/моль}$).

Энталпия образования CH_4 равна разности между суммой энталпий образования жидкой воды и оксида углерода (IV) и теплотой сгорания метана:

$$\Delta H^\circ_{\text{CH}_4} = -393,5 + 2(-285,8) - (-890,5) = -74,6 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, располагая значениями стандартных энталпий (или теплот) образования и стандартных теплот сгорания соединений можно рассчиты-

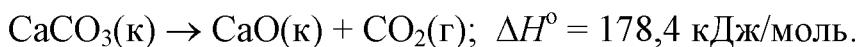


вать, пользуясь законом Гесса, тепловые эффекты самых разнообразных процессов, в частности таких, экспериментальное определение которых невозможно.

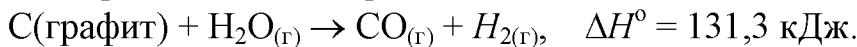
1.5. Энтропия. Направленность химических реакций

Известно, что системы с наименьшей энергией являются наиболее устойчивыми. Следовательно, химические процессы должны протекать в направлении уменьшения внутренней энергии системы, т. е. в сторону экзотермических реакций, так как в этом случае внутренняя энергия конечных продуктов реакции будет меньше исходных. Это положение было сформулировано Бертло и Томсеном и получило название принципа Бертло–Томсена.

Действительно, подавляющее число химических реакций протекает с выделением тепла, но, тем не менее, существуют и эндотермические реакции, идущие самопроизвольно. Например, самопроизвольно идет разложение карбоната кальция при высоких температурах:



Другим примером самопроизвольно протекающей эндотермической реакции служит образование водяного газа при пропускании водяного пара сквозь слой раскаленного кокса:



Таким образом, не всегда энталпийный фактор (ΔH°) может служить критерием для предсказания возможности протекания химической реакции. Следовательно, должен быть еще фактор, который определяет самопроизвольное протекание процесса при отсутствии теплового эффекта ($\Delta H^\circ = 0$) или даже если процесс является эндотермическим ($\Delta H^\circ > 0$).

Понятие об энтропии. Многие процессы протекают без подвода энергии от внешнего источника. Такие процессы называются *самопроизвольными*.

Рассмотрим процесс, в котором не происходит изменения энергии. Пусть в двух баллонах, соединенных вентилем, находятся инертные газы при одинаковых температуре и давлении, в одном – аргон, в другом – гелий. Если вентиль открыть, то начнется процесс смешения газов. Газы будут смешиваться до тех пор, пока не распределятся равномерно по всему объему. Процесс самопроизвольного смешения газов происходит без изменения энталпии ($\Delta H^\circ = 0$). Обратный же процесс, т. е. процесс разделения газовой смеси, самопроизвольно протекать не будет. В чем же причина такого поведения газов?

Химическая термодинамика рассматривает системы, состоящие из громадного числа частиц (порядка числа Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$). Состояние системы, с одной стороны, можно охарактеризовать определенными значениями ее макроскопических свойств (термодинамических параметров), таких, например, как температура, давление, объем, состав, которые определяют так называемое макросостояние системы. С другой,



каждому макросостоянию системы соответствует сумма определенных состояний каждой частицы (молекулы, атома) с указанием мгновенных характеристик каждой частицы: ее положения в пространстве, скорости и направления перемещения, энергии, которые определяют микросостояние частицы. Обычно данному макросостоянию отвечает очень большое число микросостояний (порядка 10²⁰–10⁴⁰).

Число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние вещества, называется термодинамической вероятностью его состояния (W). То или иное макросостояние системы тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно может осуществляться.

В рассмотренном выше примере вероятность равномерного распределения молекул обоих газов по всему объему оказывается более высокой, так как при смешении газов резко возрастает число микросостояний, с помощью которых осуществляется макросостояние газовой смеси. В частности, резко увеличивается число возможных взаимных положений атомов гелия и аргона друг относительно друга. Движущей силой самопроизвольного процесса смешения газов будет тенденция к достижению более вероятного состояния, т. е. такого состояния, которому отвечает максимальная разупорядоченность распределения частиц. Другими словами, система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное.

Вследствие очень больших величин микросостояний более удобно характеризовать состояние системы не самой вероятностью осуществления данного макросостояния, а величиной, пропорциональной ее логарифму. Эта величина называется энтропией (S)

$$S = R/N_A \cdot \ln W, \quad (1.7)$$

где R – универсальная газовая постоянная, N_A – число Авогадро.

Таким образом, энтропия является мерой разупорядоченности или вероятности состояния системы. Если система переходит из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное, то энтропия S возрастает и изменение энтропии ΔS в ходе процесса будет величиной положительной ($\Delta S > 0$). Если наблюдается обратный процесс, то энтропия в системе уменьшается и ΔS будет величиной отрицательной ($\Delta S < 0$).

Одна из формулировок второго закона термодинамики:

В изолированных системах самопроизвольно идут только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии: $\Delta S > 0$.

Следует отметить, что часто основной формулировкой второго закона термодинамики считают следующую:

Теплота не может сама собой переходить от менее нагревого тела к более нагретому.

Системы, в которых протекают химические реакции, не бывают изолированными, так как при этом они обмениваются энергией с окружающей



средой. Химические реакции могут протекать самопроизвольно и без возрастания энтропии, но тогда увеличивается энтропия окружающей среды.

Оба начала (закона) термодинамики не вытекают из каких-то более общих законов природы. Они являются результатом обобщения многовекового опыта человечества. Первый закон лежит в основе энергетики химических реакций, физико-химических превращений (плавление, испарение, фазовые переходы), расчетов тепловых эффектов соответствующих процессов; второй закон позволяет ответить на вопрос о направленности химических реакций, полноте их протекания.

В отличие от внутренней энергии и энтальпии абсолютные значения энтропии могут быть определены экспериментально или вычислены теоретически. Эта возможность вытекает из *третьего закона термодинамики*, предложенного М. Планком в 1911 году, согласно которому *при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю*.

Чтобы энтропии веществ были сравнимы, их, как и тепловые эффекты (ΔH), относят к одному молю вещества и *стандартным условиям* $P = 101,3$ кПа, $T = 298$ К. Энтропию при этих условиях обозначают S°_{298} (индекс 298 обычно опускают) и называют стандартной. Она имеет размерность Дж/(моль·К).

Величинами энтропии веществ пользуются для нахождения изменения энтропии системы в результате соответствующих процессов. Изменение энтропии в ходе химической реакции при стандартных условиях обозначают ΔS° и выражают, как и энтропию, в Дж/К.

Точно так же, как внутренняя энергия и энтальпия, энтропия является характеристической функцией системы, т. е. ее изменение не зависит от пути осуществления процесса, а определяется только состоянием исходных и конечных веществ. Поэтому

стандартное изменение энтропии при химической реакции равно сумме стандартных энтропий конечных продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Так, для химической реакции $aA + bB = cC + dD$ изменение энтропии системы рассчитывается по уравнению

$$\Delta S^\circ = c S^\circ_C + d S^\circ_D - a S^\circ_A - b S^\circ_B. \quad (1.8)$$

Следует напомнить, что при расчете ΔS° надо иметь в виду, что для простых веществ энтропия не равна нулю. Например, для процесса



стандартное изменение энтропии в ходе реакции будет определяться выражением

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ_{CO} - (S^\circ_C + S^\circ_{CO_2}).$$



Воспользовавшись справочными данными, получим
 $\Delta S^\circ = 2 \cdot 197,7 - (5,7 + 213,7) = 1760$ Дж/К.

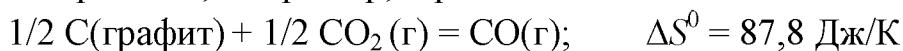
Энтропия возрастает во всех процессах, сопровождающихся увеличением беспорядка в системе, например, при плавлении твердого вещества, при переходе жидкости в пар, при растворении кристаллического вещества. Наоборот, все процессы, связанные с увеличением упорядоченности – охлаждение, конденсация, сжатие, кристаллизация из растворов, протекают с уменьшением энтропии.

Например, при переходе воды в пар $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ происходит увеличение энтропии, которое составляет

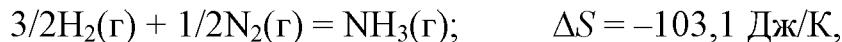
$$\Delta S^\circ = 188,7 - 70,0 = 118,7 \text{ Дж/моль К.}$$

При испарении жидкого брома $\text{Br}_2(\text{ж}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{г})$ увеличение энтропии составляет $\Delta S^\circ = 245,4 - 152,3 = 93,1$ Дж/моль · К. Энтропия жидкости больше энтропии того же вещества в твердом состоянии. Так, при переходе $\text{H}_2\text{O}(\text{к}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ энтропия увеличивается, и ее изменение составляет $\Delta S^\circ = 70,0 - 39,3 = 30,7$ Дж/моль · К. Энтропия возрастает также при повышении температуры, поскольку при этом возрастает интенсивность движения частиц, следовательно, возрастает число способов их взаимного расположения.

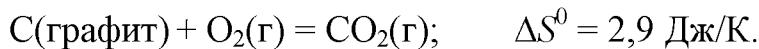
Если реакция сопровождается увеличением объема, то энтропия также возрастает, например, в реакции



наблюдается увеличение объема ($\Delta V > 0$), следовательно, энтропия возрастает ($\Delta S > 0$). В случае же реакции образования аммиака из азота и водорода



наоборот, $\Delta V < 0$, а $\Delta S < 0$. Однако если не происходит изменение объема, то это еще не значит, что энтропия системы не изменяется, но эти изменения обычно невелики, например:



Большую роль при этом играет состав молекул. Вещества с более сложными молекулами характеризуются большим числом микросостояний, что также приводит к увеличению энтропии. Например, энтропия $\text{O}_3(\text{г})$ [238,8 Дж/моль · К] больше, чем газообразных O_2 (205,0 Дж/моль · К) и O (160,9 Дж/моль · К). У вещества в аморфном состоянии энтропия больше, чем в кристаллическом (более упорядоченном) состоянии.



Изменение энтропии в системе называют *энтропийным фактором*. Он проявляется тем сильнее, чем выше температура. Количественно энтропийный фактор оценивается произведением $T\Delta S$ и выражается в единицах энергии (Дж). Изменение энталпии системы называют *энталпийным фактором*, который характеризуется значением теплового эффекта процесса, т. е. значением ΔH .

1.6. Свободная энергия Гиббса

Самопроизвольно, т. е. без затраты работы извне, система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое.

При протекании любых химических или физико-химических процессов в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$) одновременно действует две конкурирующих тенденций: 1) с одной стороны, система стремится к минимуму энергии, т. е. к состоянию, соответствующему минимальному значению энталпии; 2) с другой, система стремится перейти в наиболее вероятное, наиболее разупорядоченное состояние, т. е. в состояние с максимальным значением энтропии. Иными словами, проявляется действие двух прямо противоположных факторов – энталпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$). Первый фактор отражает стремление системы к объединению и порядку, второй, наоборот, отражает стремление к разъединению и беспорядку. Каждый из них, взятый в отдельности, не может быть критерием самопроизвольного течения химических реакций.

Теперь логически обоснованным становится использование в химической термодинамике (при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$) функции, включающей в себя и энталпию, и энтропию. Такой функцией является свободная энергия Гиббса (G), определяемая уравнением

$$G = H - TS, \quad (1.9)$$

и, соответственно, ее изменение (ΔG):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.10)$$

Величина G названа так в честь американского ученого Гиббса – одного из основоположников химической термодинамики. Согласно

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.11)$$

часть теплоты идет на создание беспорядка (бесполезно рассеивается в окружающую среду) и поэтому не может быть использована для совершения работы; ее часто называют *связанной энергией*. Другая часть теплоты ΔG может



быть использована для совершения работы, и поэтому энергию Гиббса часто называют также *свободной энергией*.

Так как H и S – это характеристические функции, то и G является характеристической функцией, т. е. ее изменение не зависит от пути осуществления процесса, а определяется только состоянием исходных и конечных веществ.

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса. Когда в системе наступает равновесие, энタルпийный и энтропийный факторы уравновешивают друг друга, т. е.

$$\Delta H = T \Delta S. \quad (1.12)$$

Применительно к химическому равновесию это означает, что прямая и обратная химические реакции протекают в равной степени. При нарушении равенства, например, если $(\Delta H - T \Delta S) < 0$ (энергия выделяется системой, $\Delta G < 0$), начинает преобладать протекание прямой реакции. Когда $(\Delta H - T \Delta S) \ll 0$, можно говорить о необратимом протекании прямой химической реакции, т. е. вероятность обратной реакции практически приближается к нулю. Те же самые рассуждения можно применить к протеканию обратной химической реакции, когда $(\Delta H - T \Delta S) > 0$. Соответственно, если $(\Delta H - T \Delta S) \gg 0$, то прямая химическая реакция практически неосуществима.

Таким образом, изменение свободной энергии Гиббса является критерием определения направления самопроизвольного протекания реакции в изобарно-изотермических условиях. Когда ΔG отрицательно ($\Delta G < 0$), реакция идет самопроизвольно. Если же $\Delta G > 0$, то это свидетельствует о невозможности осуществления процесса в данных условиях, обратная реакция возможна. И наконец, если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии химического равновесия.

В зависимости от энталпийного и энтропийного факторов можно выделить следующие случаи.

1. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то всегда $\Delta G < 0$ и реакция осуществима при любой температуре.

2. При $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, всегда $\Delta G > 0$ и реакция неосуществима при любой температуре.

3. $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, в этом случае реакция осуществляется только за счет энталпийного фактора при противодействии энтропийного вклада, а абсолютное значение энталпийного фактора должно превышать абсолютное значение энтропийного фактора ($|\Delta H| > |\Delta S|$);

4. $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, при таком сочетании ΔH и ΔS реакция самопроизвольно может идти при условии $|\Delta S| > |\Delta H|$ только за счет энтропийного фактора $T \Delta S$, тогда как ΔH препятствует процессу.

Если допустить, что ΔH и ΔS не являются функциями температуры, то можно определить значение температуры T_p , выше которой изменяется знак энергии Гиббса. Для этого согласно уравнению (1.12) можно воспользоваться условием:



$$T_p = \Delta H / \Delta S, \quad (1.13)$$

где T_p – температура, при которой устанавливается равновесие, т. е. $\Delta G = 0$.

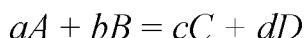
Для однозначного сопоставления необходимо сравнивать значения ΔG при стандартных условиях ($P = 101,3$ кПа и $T = 298$ К).

Под стандартной энергией Гиббса образования вещества понимают изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моль вещества из простых веществ, взятых в стандартном состоянии. Стандартное изменение свободной энергии Гиббса при 298 К обозначают ΔG°_{298} , причем подстрочный индекс часто опускают. Значения ΔG° простых веществ в наиболее устойчивом состоянии принимают равным нулю.

Изменение свободной энергии Гиббса в химических реакциях с использованием энергий Гиббса образования веществ вычисляется аналогично ΔH° и ΔS° , т. е.

стандартное изменение ΔG° реакции равно сумме стандартных ΔG° образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных ΔG° образования исходных веществ с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов.

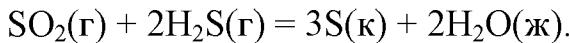
Для реакции вида



изменение стандартной энергии Гиббса ΔG° рассчитывается по уравнению

$$\Delta G^\circ = c \Delta G^\circ_C + d \Delta G^\circ_D - a \Delta G^\circ_A - b \Delta G^\circ_B. \quad (1.14)$$

Например, пользуясь значениями ΔH° и S° , вычислим ΔG° реакции:



Значение ΔG° определим, исходя из уравнения (1.10), а ΔH° и ΔS° вычислим, используя уравнение (1.5) и (1.8) :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ, \quad (1.15)$$

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} - (\Delta H^\circ_{\text{SO}_2} + 2\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{S}}),$$

$$\Delta S^\circ = 3S^\circ_{\text{S}} + 2S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} - (S^\circ_{\text{SO}_2} + 2S^\circ_{\text{H}_2\text{S}}).$$

Воспользовавшись табличными значениями, получим

$$\Delta H^\circ = 2(-285,8) - (-297,0 + 2(-20,9)) = -232,8 \text{ кДж},$$

$$\Delta S^\circ = 3 \cdot 31,9 + 2 \cdot 70,0 - (248,1 + 2 \cdot 205,7) = -423,8 \text{ Дж/мольК}.$$



И наконец, подставляя вычисленные значения ΔH° и ΔS° в уравнение (1.15) для определения ΔG° реакции, находим

$$\Delta G^\circ = -232,91 - 298(-0,4238) = -106,5 \text{ кДж.}$$

Значение ΔG° служит критерием самопроизвольного протекания реакции только при стандартных условиях. При нестандартных условиях критерием *принципиальной возможности процесса* является $\Delta G^\circ << 0$, а критерием *принципиальной невозможности* осуществления процесса – неравенство $\Delta G^\circ >> 0$. Разумеется, если $\Delta G^\circ = 0$, то это вовсе не означает, что в реальных условиях система будет находиться в равновесии. Таким образом, часто значения ΔG° пригодны лишь для приближенной оценки направления реакций.

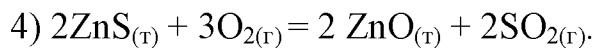
Контрольные вопросы и упражнения

- Почему в термохимических уравнениях учитывается агрегатное состояние веществ?
- Какие термодинамические функции описывают состояние системы?
- Объясните, почему для экзотермических реакций значения энталпии отрицательно, а для эндотермических – положительно?
- Приведите примеры процессов, в ходе которых, на ваш взгляд, будет происходить возрастание энтропии.
- Какими факторами определяется энергия Гиббса? Какую информацию о химической реакции можно получить, вычислив ее энергию Гиббса?
- В ходе некоторой эндотермической реакции энтропия возрастает. Расчет ΔG° показал, что при стандартных условиях она неосуществима. Означает ли это, что данная реакция невозможна в принципе? Что может сделать возможным ее осуществление?
- Вычислите тепловой эффект реакции: $4\text{CuO}_{(T)} = 2\text{Cu}_2\text{O}_{(T)} + \text{O}_{2(T)}$

$$\Delta H_{298}^\circ, \text{ кДж/моль} \quad -162,1 \quad -173,3 \quad 0.$$

- При сгорании мышьяка массой 9,3 г выделяется 229,5 кДж теплоты. Рассчитайте стандартную энталпию образования оксида мышьяка (V).
- Определите температуру начала процесса $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$, если $\Delta H_{\text{р-и}}^\circ = 177 \text{ кДж}$, $\Delta S_{\text{р-и}}^\circ = 160 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Изменениями ΔH и ΔS с температурой можно пренебречь.
- Не производя вычислений, укажите, для каких из перечисленных реакций изменение энтропии способствует самопроизвольному протеканию реакций:
 - $2\text{H}_{2(T)} + \text{O}_{2(T)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(T)}$,
 - $\text{MgO}_{(к)} + \text{H}_{2(T)} = \text{Mg}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$,
 - $\text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(T)} = \text{CaCO}_3_{(к)}$,





11. Пользуясь справочными данными, рассчитайте ΔG° следующих реакций:

- а) $\text{CuO} (\text{тв}) + \text{NH}_3 (\text{г}) \rightarrow \text{Cu} (\text{тв}) + \text{N}_2 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}),$
- б) $\text{NH}_3 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{NO} (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г}),$
- в) $\text{N}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{NO} (\text{г}),$
- г) $\text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} (\text{ж}).$

Тема 2. Химическая кинетика и равновесие

2.1. Основные понятия химической кинетики

Глубина протекания химической реакции характеризуется с точки зрения химической термодинамики, а ее скорость – химической кинетики. Скорость реакции часто не связана с изменением ее свободной энергии ΔG , например:



Несмотря на более отрицательное значение ΔG° для первой реакции, в обычных условиях без катализатора она практически не идет, а вторая протекает практически мгновенно.

Таким образом, $\Delta G_T < 0$ есть **необходимое**, но **не достаточное** условие для самопроизвольного протекания реакции. Термодинамика не отвечает на вопрос: "А будет ли в действительности, в данных конкретных условиях протекать эта реакция?" Она не дает информации о механизме превращений, претерпеваемых системой, при переходе от исходных веществ к продуктам реакции.

Раздел химии, посвященный изучению скорости химических реакций, механизмов их протекания и факторов, влияющих на скорость реакций, называется **химической кинетикой**.

Скорость химической реакции равна изменению концентрации реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства.

Реакция, протекающая в одной фазе, называется гомогенной, а реакция, протекающая на границе раздела фаз, – гетерогенной. Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами. В этом случае при неизменном объеме системы скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени. Для гетерогенных реакций "реакционным пространством" служит поверхность раздела фаз.



2.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов

Гомогенные реакции. Различают среднюю $V_{\text{ср}}$ и мгновенную или истинную (V) скорость реакции, выражения для которых в случае гомогенных реакций имеют вид:

$$V_{\text{ср}} = (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = \pm \Delta C / \Delta t,$$

$$V = + dC / dt,$$

где C_1 и C_2 – концентрации вещества в момент времени t_1 и t_2 . Знак \pm используется для того, чтобы скорость реакции всегда была положительной. Если скорость реакции определяется по изменению концентрации исходных веществ, то берется знак минус, а по изменению концентраций продуктов реакции – знак плюс.

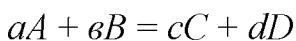
В большинстве химических реакций превращение реагентов в продукты происходит через ряд промежуточных стадий, которые называются *элементарными стадиями*. Последовательность всех элементарных стадий химической реакции называют ее *механизмом*. Чаще всего в элементарной стадии участвуют две частицы (молекулы, ионы, атомы, радикалы), возможны стадии превращения одной частицы (распад, изомеризация). Вероятность одновременного столкновения трех частиц мала, поэтому такие стадии встречаются редко. Элементарные стадии с участием четырех и более частиц неизвестны. Число частиц, участвующих в элементарном химическом акте (или элементарной стадии), называют его (или ее) *молекулярностью*.

При протекании химической реакции необходимым (но недостаточным) условием взаимодействия веществ является столкновение частиц реагирующих веществ между собой. Число таких столкновений в единицу времени будет пропорционально количеству реагентов, т. е. их концентрации. На основании этих соображений был установлен закон действующих масс применительно к кинетике (1864–1867 гг. Гульдберг и Вааге) – *при постоянной температуре скорость химических реакций прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ*.

Уравнения, показывающие зависимость скорости реакции от концентрации, называются *кинетическими*.

Если реакция протекает путем прямого превращения исходных веществ в продукты реакции, то такая реакция называется *элементарной*. Сложные реакции протекают через несколько элементарных стадий.

Для любой элементарной стадии гомогенной реакции



скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции для этой элементарной стадии:

$$V = k C_A^a C_B^b,$$



где k – константа скорости реакции, C_A и C_B – соответствующие молярные концентрации А и В. Константа скорости реакции численно равна скорости V при произведении концентраций реагентов равном единице. Согласно определению k не зависит от концентрации реагентов и времени.

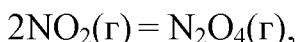
Экспериментально найденный характер зависимости скорости многостадийной реакции от концентрации реагирующих веществ часто оказывается другим:

$$V = kC_A^n C_B^m,$$

где коэффициенты n , m – порядки реакции по веществам A и B . Теоретически порядки реакции по реагентам предсказать трудно, они могут быть целыми, дробными, отрицательными величинами, а также равными нулю. Обычно они отличаются от значений соответствующих стехиометрических коэффициентов. Суммарный порядок реакции находится как сумма n и m .

При обсуждении этого и последующего материала по умолчанию предполагается что реакции являются необратимыми, т. е. протекают только в прямом направлении. Для обратимых реакций надо учитывать как скорость прямой, так и обратной реакции ($V = V_1 - V_2$, где V_1 и V_2 – скорости прямой и обратной реакций, соответственно).

Для одностадийной реакции, например:



$$V = kC^2_{\text{NO}_2}$$

и порядок реакции совпадает с ее молекулярностью. В случае многостадийных реакций, если одна из стадий протекает гораздо медленнее других, то именно она определяет общий порядок реакции.

Гетерогенные реакции. Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, и их скорость зависит от величины этой поверхности (S). Например, скорость гетерогенной реакции первого порядка с участием твердого вещества и реагента, находящегося в газообразном состоянии или в растворе, описывается уравнением

$$V = kCS,$$

где C – концентрация реагента.

Таким образом, первой особенностью гетерогенных реакций является влияние на скорость процессов площади реакционной поверхности.

Если реакция идет на поверхности твердого вещества, то понятие "концентрация твердого вещества" в данном случае не имеет физического смысла. Конечно же, скорость реакции зависит от степени дисперсности (раздробленности) этого вещества, но это не находит отражения в законе действующих масс (ЗДМ). Отсюда следует вторая особенность гетерогенных реакций, которая заключается в том, что концентрации твердых веществ не включаются в кинетические уравнения, так как они постоянны, например:



Обычно при записи кинетического уравнения символ S для простоты опускают.

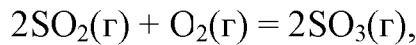


Влияние давления на скорость реакции. Влияние давления на скорость химических реакций проявляется, если в реакции участвуют газообразные вещества. Для газов их концентрация пропорциональна давлению. Поэтому в случае реакции с участием газов повышение (или понижение) давления в q раз приводит к увеличению (или уменьшению) концентрации газообразных веществ также в q раз. В выражении ЗДМ концентрации можно заменить на парциальные давления газов, например, для элементарной стадии одностадийной реакции $aA + bB = cC + dD$

$$V = k p_A^a p_B^b,$$

где p_A и p_B – парциальные давления газов A и B соответственно. *Парциальное давление* – это давление, которое рассматриваемый газ производил бы на стенки сосуда, если бы он один занимал весь его объем при той же температуре.

Рассмотрим во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакций



если объем реакционного сосуда уменьшить в 3 раза?

Решение. До изменения объема скорость прямой реакции ($V_{\text{п}}$) и скорость обратной реакции (V_{o}) выражались уравнениями

$$V_{\text{п}} = k_{\text{п}} C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2} \quad \text{и} \quad V_{\text{o}} = k_{\text{o}} C_{\text{SO}_3}^2.$$

Вследствие уменьшения объема концентрация каждого из реагирующих веществ возрастет в 3 раза. Следовательно, теперь

$$V_{\text{п}}' = k_{\text{п}} (3C_{\text{SO}_2})^2 (3C_{\text{O}_2}) = 27k_{\text{п}} C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2} \quad \text{и} \quad V_{\text{o}}' = k_{\text{o}} (3C_{\text{SO}_3})^2 = 9k_{\text{o}} C_{\text{SO}_3}^2.$$

Сравнивая соответствующие выражения, находим, что скорость прямой реакции увеличится в 27 раз, а обратной возрастет в 9 раз.

При решении задач по химической кинетике обычно для упрощения предполагается, что порядки реакции по данным реагентам совпадают с величинами соответствующих стехиометрических реагентов коэффициентов в уравнении химической реакции. Как уже отмечалось, для многостадийных процессов это упрощение часто не соответствует реальности.



2.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Скорость химической реакции с ростом температуры почти всегда увеличивается. При небольшом изменении температуры в первом приближении соблюдается правило Вант – Гоффа.

Повышение температуры на каждые 10 градусов увеличивает скорость реакции в 4 раза.

Его математическое выражение имеет вид:

$$V_{T+\Delta T}/V_T = k_{T+\Delta T}/k_T = \gamma^{\Delta T/10}, \quad (2.1)$$

где V_T , $V_{T+\Delta T}$, k_T , $k_{T+\Delta T}$ – скорости и константы скорости реакции при соответствующих температурах, γ – температурный коэффициент скорости реакции.

В широком интервале температур достаточно точным является уравнение Аррениуса

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (2.2)$$

или логарифмической форме

$$\ln k = \ln A - E_a/RT, \quad (2.3)$$

где k – константа скорости реакции, e – основание натурального логарифма, T – абсолютная температура, $A = Z_0 P$ (Z_0 – число, пропорциональное количеству соударений частиц реагирующих веществ, зависящее от массы и размера частиц; P – стерический множитель, показывающий вероятность столкновений в направлении, которое благоприятно для перераспределения химических связей, т. е. образования продукта), E_a – энергия активации, она равна минимальному запасу энергии частиц, столкновение которых приводит к образованию продуктов реакции. Чем меньше E_a , тем больше скорость реакции и, наоборот, с увеличением E_a скорость уменьшается.

Сильную зависимость скорости химической реакции от температуры нельзя объяснить просто увеличением числа столкновений молекул между собой с ростом температуры. Причина в другом – в резком возрастании с температурой числа "успешных столкновений", т. е. столкновений, которые заканчиваются образованием продуктов реакции. Количество молекул, обладающих той или иной кинетической энергией (или скоростью), определяется законом Максвелла–Больцмана распределения молекул по скоростям и энергиям. Кривая распределения молекул по энергиям представляет зависимость доли молекул от значения их энергии E . Эта доля равна n_E/N , где n_E – число молекул с энергией E , а N – общее число молекул в системе. При повышении температуры кривая распределения смещается вправо; при этом высота максимума кривой понижается, а сам максимум смещается вправо ([рис 2.1](#)).

Как следует из [рис. 2.1](#), при повышении температуры существенно увеличивается доля молекул с энергией выше, чем энергия активации E_a . Это приводит к существенному увеличению скорости реакции с повышением



температуры. Заметим, что для реакций соединения атомов или молекул существует верхний предел энергии $E_{\text{верх}}$. Частицы, обладающие энергией выше этого предела, при взаимодействии не дают продуктов реакции, так как последние, имея повышенный запас энергии, нестабильны и распадаются на исходные вещества. Но они могут не распадаться, если успеют отдать избыток энергии другой частице или стенке реакционного сосуда.

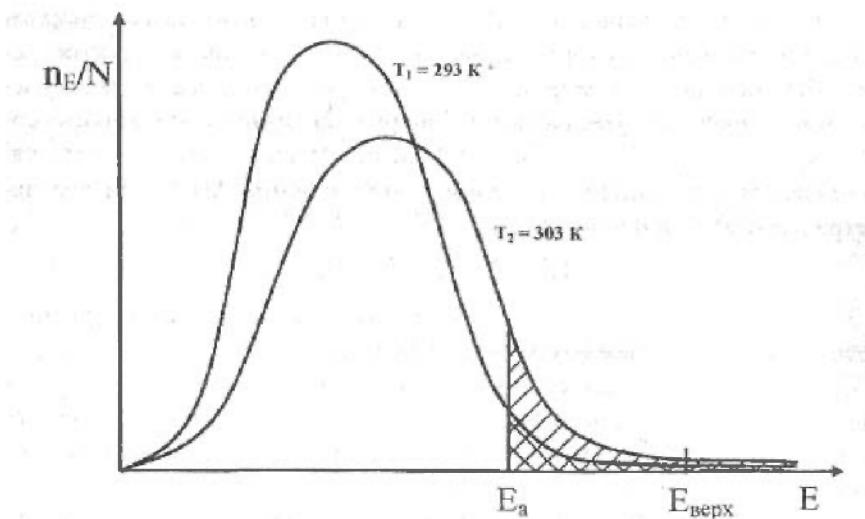
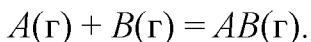


Рис. 2.1. Изменение вида кривой распределения при повышении температуры

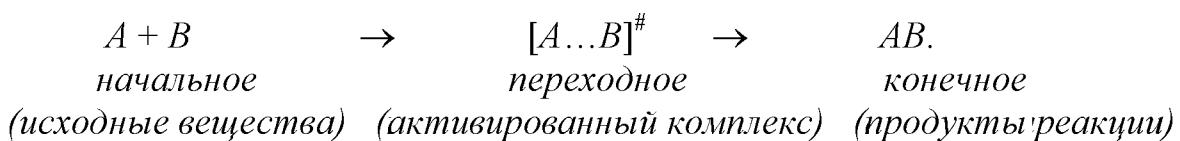
Однако не каждое столкновение частиц, обладающих достаточным для протекания реакции запасом энергии, заканчивается актом химического взаимодействия. В момент соударения они могут быть ориентированы неблагоприятным для взаимодействия образом. Это обстоятельство учитывается величиной энтропии активации ΔS^\ddagger , которая тем больше, чем больше число способов ориентации реагирующих частиц при столкновении, благоприятных для химического взаимодействия.

Химическое превращение происходит тогда, когда возникают условия для перераспределения электронной плотности столкнувшихся частиц. Этот процесс требует затраты энергии и протекает во времени. Как показали исследования, в ходе реакции система проходит через переходное состояние путем образования так называемого *активированного комплекса*.

Рассмотрим взаимодействие



Ход этой реакции можно охарактеризовать тремя последовательными состояниями системы:



Активированный комплекс обладает максимальной энергией на пути реакции, поэтому он нестабилен. Он отличается от молекулы по значениям энергии связей, длины связей и углов между связями, которые в активированном комплексе искажены.

Энергию, необходимую для перехода веществ в состояние активированного комплекса, часто называют энергией Гиббса активации ($\Delta G^\#$). По аналогии с соотношением Гиббса в термодинамике, $\Delta G^\#$ связана с энталпийей активации и энтропией активации $\Delta S^\#$ однотипным выражением:

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\#. \quad (2.4)$$

С учетом этого уравнение Аррениуса записывают в виде

$$k = A e^{-\Delta H^\#/RT} e^{\Delta S^\#/R}, \quad (2.5)$$

в котором первый сомножитель $e^{-\Delta H^\#/RT}$ определяет долю частиц, обладающих достаточным для перехода веществ в состояние активированного комплекса запасом энергии, а множитель $e^{\Delta S^\#/R}$ характеризует долю числа столкновений частиц с благоприятной для взаимодействия ориентацией.

На [рис. 2.2](#) показано изменение $\Delta H^\#$ и $\Delta G^\#$ для прямой ($\Delta H^\#_{\text{п}}$ и $\Delta G^\#_{\text{п}}$) и обратной ($\Delta H^\#_{\text{o}}$ и $\Delta G^\#_{\text{o}}$) реакций в случае обратимого процесса.

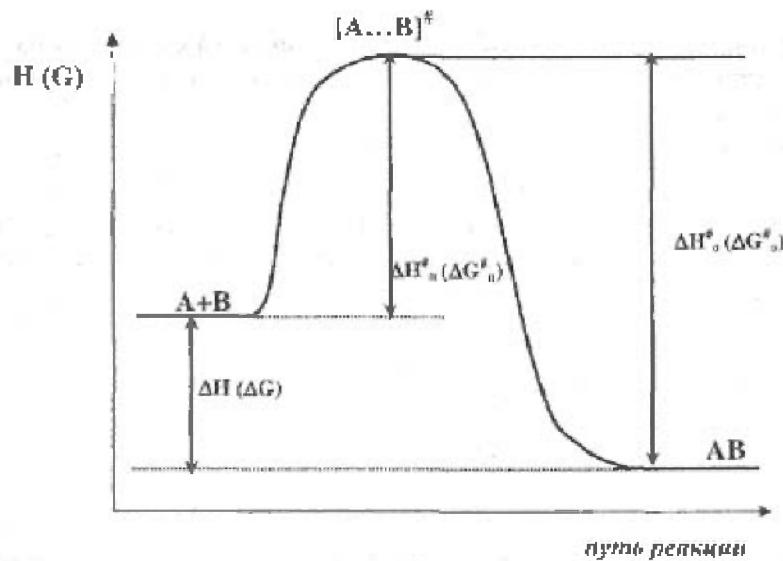


Рис. 2.2. Энергетическая схема хода реакции $A+B = AB$

Как следует из [рис. 2.2](#), изменение энталпии (ΔH) или энергии Гиббса ΔG определяется только изменением соответствующих параметров системы в исходном и конечном состояниях и не зависит от пути процесса.

Итак, скорость химической реакции тем больше, чем больше температура, меньше энергия активации E_a или энталпия активации $\Delta H^\#$ ($E_a \approx \Delta H^\#$) и больше энтропия активации $\Delta S^\#$.

Скорость одностадийной (элементарной) реакции всегда увеличивается при возрастании температуры. Однако существуют многостадийные реакции, скорость которых уменьшается при повышении температуры. Это возможно лишь тогда, когда механизм реакции не отвечает стехиометрическому уравнению.

2.4. Влияние катализатора на скорость химической реакции

Катализатор – это нерасходуемый реагент, ускоряющий химические реакции. Явление увеличения скорости реакции под воздействием катализатора называется *катализом*.

Катализ занимает особое место как в системе наших знаний о веществах и их превращениях, так и в практической деятельности человека. Он лежит в основе существования растительного и животного мира, обеспечивая с помощью ферментов функционирование живых систем. Прямой и косвенный вклад катализа в экономику развитых стран составляет до 25 % всеобщего валового продукта, а продукция химических и нефтехимических производств на 80 % связана с каталитическими процессами.

Катализ бывает гомогенный и гетерогенный. При *гомогенном* катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе – жидкой. *Гетерогенный* катализ имеет место на поверхности раздела фаз. Следует выделить особенности каталитических реакций: 1) катализатор не влияет на состояние химического равновесия; 2) катализаторы обладают селективностью; 3) увеличение скорости реакции катализатором обеспечивается образованием с его участием активированного комплекса с более низкой энергией активации, чем в случае его отсутствия; 4) скорость реакции пропорциональна концентрации (гомогенный катализ) или поверхности катализатора (гетерогенный катализ).

Еще раз отметим, что увеличение скорости катализируемой реакции связано с меньшей энергией активации Гиббса нового пути реакции.

На [рис. 2.3](#) показана энергетическая диаграмма хода реакции $A+B=AB$ ($\Delta G < 0$) в отсутствие катализатора K (верхняя кривая) и в его присутствии (нижняя кривая) в случае гомогенного катализа. В присутствии катализатора снижается значение $\Delta G^\#$ (на величину $\Delta(\Delta G^\#)$), что приводит к возрастанию скорости реакции. Вещество A вступает во взаимодействие с катализатором K легче, чем с веществом B (в силу малой $\Delta G^\#$), образуя промежуточное соединение AK :



Соединение AK легко взаимодействует с веществом B (в силу малой $\Delta G^\#$), образуя вещества AB и K :



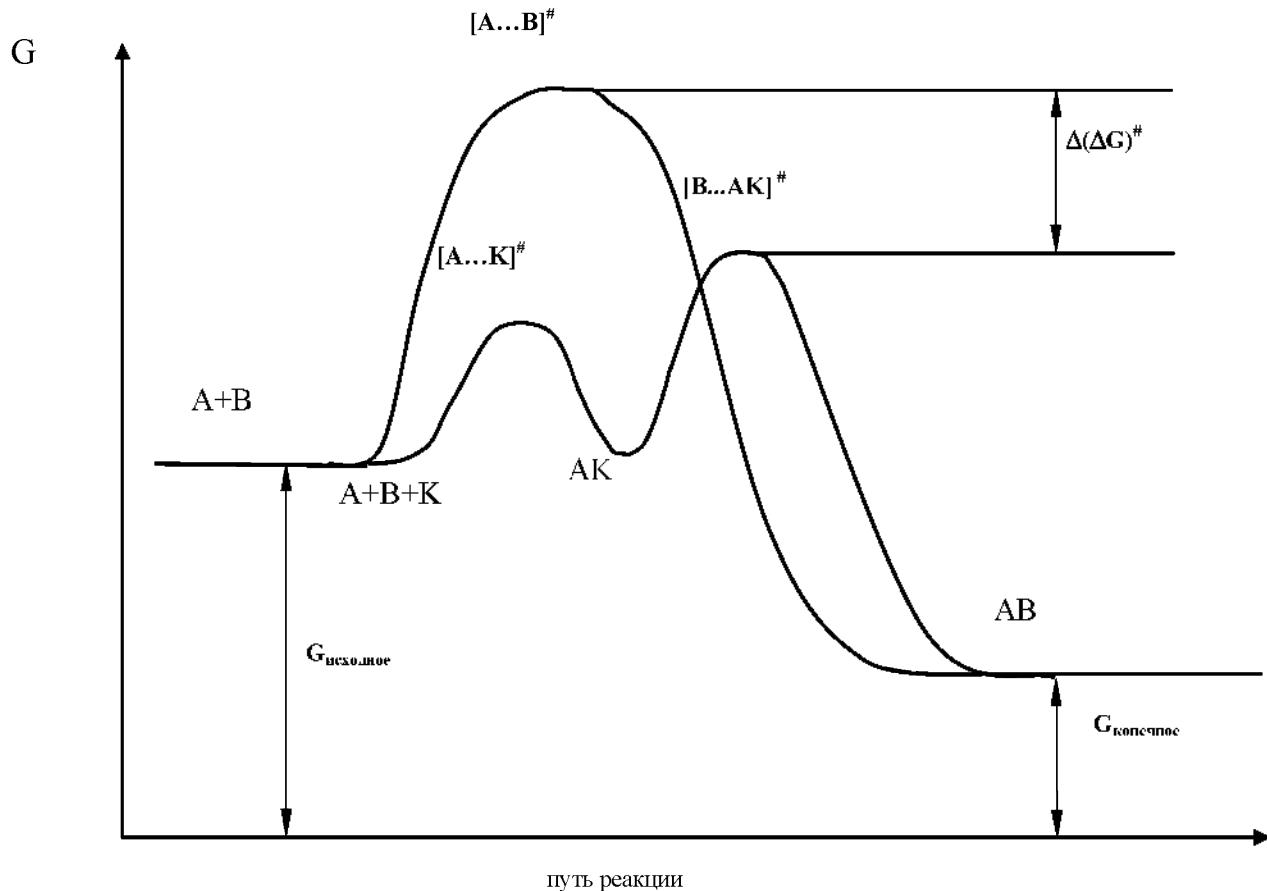
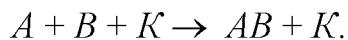


Рис. 2.3. Энергетическая схема хода реакции в отсутствие и в присутствии катализатора

Промежуточное соединение AK отличается от активированного комплекса $[A...K]^{\#}$ тем, что для него характерен минимум энергии в энергетической схеме хода реакции.

Введение катализатора в реакционную систему не изменяет величины ΔG химического процесса. Действительно, суммарное уравнение рассматриваемой катализитической реакции, записанное с учетом неизменности химического состава катализатора, можно представить так:



Тогда значение стандартной энергии Гиббса этого процесса ($\Delta G_{\text{кат}}^{\circ}$) определится следующим образом:

$$\Delta G_{\text{кат}}^0 = \Delta G_{AB}^0 + \Delta G_K^0 - \Delta G_A^0 - \Delta G_B^0 - \Delta G_K^0$$

и будет равно ΔG° этой же реакции, но при отсутствии катализатора.

Гетерогенными обычно являются твердые катализаторы, на поверхности которых реагируют газообразные или жидкые вещества. Можно выделить следующие стадии гетерогенно-катализитической реакции: 1) диффузия реагирующих веществ к поверхности катализатора, 2) адсорбция реагентов на поверхности катализатора, 3) реакция на поверхности

катализатора, 4) десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора, 5) диффузия продуктов от поверхности катализатора.

2.5. Механизмы химических реакций

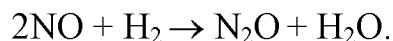
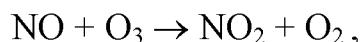
Как уже отмечалось выше, под механизмом химической реакции понимают последовательность протекания ее простейших (элементарных) стадий. Установление механизма химических реакций является важнейшей фундаментальной задачей химии.

Все реакции можно подразделить на простые и сложные. Первые протекают в одну стадию и называются **одностадийными**, вторые (**многостадийные реакции**) идут либо последовательно, либо параллельно, либо последовательно-параллельно.

В одну стадию протекает относительно небольшое число реакций, например, реакции диссоциации:



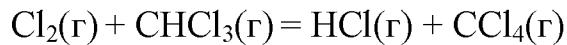
или взаимодействия NO с H₂ или O₃:



Для одностадийных реакций порядок реакций совпадает с молекулярностью. Первые три мономолекулярные реакции, вторая бимолекулярная, третья тримолекулярная, и они являются соответственно реакциями первого, второго и третьего порядков.

Скорость сложных реакций определяется скоростью самой медленной (скорость определяющей) стадии, которую называют *ещё лимитирующей стадией*.

Например, взаимодействие хлора с хлороформом



можно представить в виде таких последовательных стадий:



Часто лимитирующую стадию записывают как необратимую реакцию, а другие стадии – как обратимые реакции.



2.6. Химическое равновесие

2.6.1. Константа гомогенного химического равновесия

При некоторой температуре энталпийный и энтропийный факторы уравниваются $\Delta H = T\Delta S$ и тогда $\Delta G = 0$. Последнее является термодинамическим условием химического равновесия.

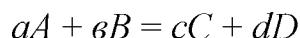
Химическое равновесие устанавливается в случае обратимых реакций, протекающих в прямом и обратном направлениях. Оно имеет динамический характер.

Химическим равновесием называют такое состояние реакционной системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Неизменные при постоянных температуре и давлении концентрации, или парциальные давления реагентов системы, в которой установилось равновесие, называют *равновесными*. Равновесные концентрации обозначают формулами веществ, заключенными в квадратные скобки, а равновесные парциальные давления обычно обозначают p , например p_{H_2} . Связь между равновесными концентрациями всех реагентов выражает предложенный в 1867 году норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге **закон действующих масс**.

Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при фиксированной температуре является постоянной величиной.

Эта величина называется *константой равновесия*, ее обозначают K . Для обратимой гомогенной реакции



в состоянии равновесия выполняется соотношение

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$ и $[D]$ – равновесные концентрации веществ A , B , C и D ; a , b , c и d – показатели степени, в которую возводится концентрация соответствующего вещества, – численно равны коэффициентам перед формулами веществ в уравнении химической реакции. Для выражения константы равновесия в случае газообразных веществ часто вместо равновесных концентраций используют равновесные парциальные давления реагентов



$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}.$$

Константа равновесия – важная характеристика реакции. По ее значению можно судить о направлении процесса при исходном соотношении концентраций реагирующих веществ, о максимально возможном выходе продукта реакции при тех или иных условиях.

Выражение для константы равновесия можно получить и из кинетики. Для обратимой одностадийной реакции, например $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, выражения для скоростей прямой ($V_{\text{п}}$) и обратной (V_{o}) реакции имеют вид

$$V_{\text{п}} = k_{\text{п}} C_{\text{NO}_2}, \quad V_{\text{o}} = k_{\text{o}} C_{\text{N}_2\text{O}_4}.$$

В состоянии химического равновесия $V_{\text{п}} = V_{\text{o}}$ и $K = \frac{k_{\text{п}}}{k_{\text{o}}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$,

где $[\text{N}_2\text{O}_4]$ и $[\text{NO}_2]$ – соответствующие равновесные концентрации, а K – константа равновесия.

Таким образом, для одностадийных процессов константа равновесия равна отношению константы скорости прямой реакции к константе скорости обратной реакции. Отметим, что вследствие многостадийности большинства химических процессов в общем случае отмеченная выше взаимосвязь между K и $k_{\text{п}}, k_{\text{o}}$ часто не соблюдается.

Установлены следующие признаки истинного химического равновесия:

1) при отсутствии внешних воздействий установившиеся равновесные концентрации не изменяются сколь угодно долго;

2) значение константы равновесия не зависит от того, подходит система к равновесию со стороны исходных реагентов или со стороны продуктов;

3) система следует за внешними воздействиями; если внешнее воздействие прекращается, то система возвращается в исходное состояние.

В природе существуют также псевдоравновесия ("псевдо" означает "ложный", "мнимый") или метастабильные состояния. Они проявляются в том, что реакции с большими константами равновесия ($\Delta G \ll 0$) при определенных условиях не идут из-за высоких значений энергии активации E_a . Например, сухая древесина (целлюлоза), уголь и нефть в обычных условиях не воспламеняются.

2.6.2. Равновесие в гетерогенных системах

Как и для любого равновесия, условием гетерогенного химического равновесия является равенство нулю энергии Гиббса реакции, т. е. $\Delta G = 0$. Особенность гетерогенных химических равновесий в том, что в уравнения соответствующих констант равновесия не входят члены, относящиеся к твердым веществам, участвующим в прямой и обратной реакциях. Площадь поверхности раздела фаз также не входит в уравнение константы химического равновесия. Для гетерогенных химических равновесий



уравнения соответствующих констант равновесия (K) имеют вид

$$K = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad \text{и} \quad K = [\text{CO}_2],$$

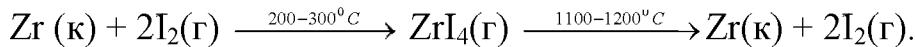
или выраженные через парциальные давления газов

$$K = \frac{F_{\text{CO}_2} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p}\right)^2}{p_{(\text{H}_2\text{O})^2}} \quad \text{и} \quad K = p_{\text{CO}_2}.$$

Гетерогенное химическое равновесие подчиняется принципу Ле Шателье.

Важно отметить, что *твердые исходные вещества и продукты реакции не влияют на смещение гетерогенного химического равновесия*.

Обратимые гетерогенные химические реакции, сопровождающиеся переносом исходного твердого или жидкого вещества из одной температурной зоны в другую зону в результате образования и последующего разложения промежуточного газообразного вещества, называются *транспортными*. Примером может служить транспортная реакция циркония с иодом



В зоне 1 с температурой 200–300 $^\circ\text{C}$ реакция протекает слева направо, газообразный иодид циркония переходит в зону 2 с температурой 1100–1200 $^\circ\text{C}$, где снова образуется кристаллический цирконий и газообразный иод. Примеси остаются в твердом теле в зоне 1, либо в газообразной фазе в зоне 2. В результате этой реакции получают чистый цирконий.

Транспортные химические реакции используются для очистки металлов, получения металлических порошков, полупроводников, нанесения покрытий и т. д.



2.6.3. Влияние температуры на константу равновесия

Константа химического равновесия зависит от природы реагентов и температуры. Она связана с изменением стандартной энергии Гиббса химической реакции ΔG^0 уравнением

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \text{ (при } 298 \text{ K) } \Delta G_{298}^0 \text{ (кДж)} = -5,71 \lg K_{298}.$$

Оно позволяет по величине ΔG^0 вычислить константу равновесия K , а затем и равновесные концентрации (парциальные давления) реагентов. Большим отрицательным значениям ΔG^0 ($\Delta G^0 < 0$) соответствуют большие величины K ($K \gg 1$), т. е. в равновесной системе преобладают продукты реакции. При больших положительных значениях ΔG^0 ($\Delta G^0 > 0$) в равновесной системе доминируют исходные реагенты ($K \ll 1$). С учетом соотношения

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$$

после несложных преобразований получается

$$K = e^{-\Delta H^0 / RT} e^{\Delta S^0 / R}.$$

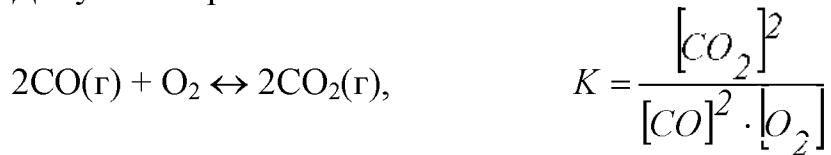
Из этого уравнения видно, что а) константа равновесия очень чувствительна к изменению температуры, б) для эндотермических процессов повышение температуры отвечает увеличению константы равновесия, для экзотермических – ее уменьшению. От давления константа равновесия начинает существенно зависеть только при высоких давлениях.

Принцип Ле Шателье. Состояние химического равновесия сохраняется при данных условиях сколь угодно долго. При изменении условий (концентрации реагентов, давления или температуры) равновесие нарушается, вследствие чего меняются концентрации компонентов системы. В результате через какой-то промежуток времени устанавливается другое состояние равновесия, которое будет характеризоваться новыми равновесными концентрациями. Переход системы из одного равновесного состояния в другое называется *смещением* или *сдвигом равновесия*. При смещении равновесия, вызванном изменением концентраций и давления (если оно не очень велико), константа равновесия остается постоянной; при изменении температуры константа равновесия меняется. Направление смещения равновесия в результате изменения внешних условий описывает принцип Ле Шателье:

если находящаяся в состоянии равновесия система подвергается внешнему воздействию, равновесие смещается в таком направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.



Допустим к равновесной системе



добавлен оксид углерода (II). Постоянство константы равновесия требует увеличения концентрации CO_2 (увеличение знаменателя должно сопровождаться увеличением значения числителя). Таким образом, в системе, находящейся в равновесии, нельзя изменить концентрацию одного из реагентов, не вызывая изменения концентрации всех остальных. В первоначальном состоянии равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной. Введение CO приводит к возрастанию скорости прямой реакции и не изменяет скорость обратной, это вызывает накопление CO_2 и уменьшение концентрации O_2 . С другой стороны, увеличение концентрации CO_2 приведет к возрастанию скорости обратной реакции и к смещению равновесия в сторону исходных веществ.

Итак,

при увеличении концентрации хотя бы одного из исходных веществ равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции, а при добавлении продуктов – в сторону образования исходных веществ.

Изменение давления влияет на состояние равновесия в тех случаях, когда реакция сопровождается изменением объема системы. В соответствии с принципом Ле Шателье

повышение давления сдвигает химическое равновесие в сторону реакции, протекающей с уменьшением объема. При понижении давления проявляется обратная зависимость.

Такие же выводы легко получить, если сравнить, во сколько раз изменяется скорость прямой и обратной реакций при увеличении или уменьшении давления. Согласно принципу Ле Шателье

повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, понижение – экзотермической реакции.

Подобное утверждение также подтверждается анализом последнего из вышеприведенных уравнений.

Любая химическая реакция в неживой и живой природе может самопроизвольно протекать только в направлении, позволяющем достичь равновесия. После достижения состояния равновесия количественное изменение химического состава системы прекращается. Обратное превращение продуктов в исходные вещества возможно только за счет подвода энергии к реакционной системе извне.

В неживой природе такой подвод энергии почти не встречается, и в ней идут только самопроизвольные химические реакции до состояния равновесия. Напротив, в живых организмах чрезвычайно распространен подвод энергии для



осуществления обратных реакций с $\Delta G > 0$. Это объясняет наблюдаемое разнообразие природных органических веществ по сравнению с неорганическими.

2.7. Фазовые равновесия. Правило фаз Гиббса

При описании равновесий используют понятия "фаза" и "компонент". В общем случае говорят, что **фаза** – однородная по химическому составу и термодинамическим свойствам часть системы, отделенная от других частей (фаз) поверхностями раздела – фазовыми границами.

Газы всегда свободно смешиваются друг с другом в любых пропорциях, образуя однофазную систему. Твердые и жидкые вещества могут образовывать системы, состоящие из нескольких фаз.

Если система состоит из одной фазы, она называется однофазной (гомогенной), если из нескольких, то, соответственно, двух-, трех- или многофазной (гетерогенной). Например, система, состоящая из ненасыщенного раствора соли в воде и насыщенного водяного пара над ним, состоит из двух фаз – жидкой (раствор) и газообразной. Смесь твердых оксидов Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и газообразного кислорода, состоит из трех фаз – двух твердых и газообразной.

Компонентами системы называют вещества, изменения масс которых независимы и выражают все возможные изменения в составе системы, т. е. число их должно быть достаточным для образования всех фаз данной системы.

Если в системе отсутствуют обратимые химические реакции, то число компонентов равно числу веществ, содержащихся в системе. Например, в системе, состоящей из льда, воды и водяного пара, один компонент – H_2O . В случае систем с химическими превращениями число компонентов равно разности между числом исходных веществ и числом независимых реакций между ними. Например, вышеупомянутая система состоит из трех веществ – Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и O_2 , в ней протекает реакция $6 \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{T})} \rightleftharpoons 4 \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{T})} + \text{O}_{2(\text{T})}$, следовательно, число компонентов ее равно двум.

По числу компонентов системы подразделяются на *однокомпонентные*, *двухкомпонентные* (бинарные, или двойные), *трехкомпонентные* (тройные) и *многокомпонентные*.

Число степеней свободы, т. е. количество параметров, таких, как давление, температура, концентрации веществ, которые можно изменять в некотором интервале независимо друг от друга без изменения числа фаз, можно определить по правилу фаз Гиббса.

Если в равновесной системе присутствуют Φ фаз и K компонентов, то число степеней свободы C определяется уравнением $C + \Phi = K + n$,

где n – число внешних факторов, влияющих на равновесие. Чаще всего их два – температура и давление.

Например, применим правило фаз для ответа на вопрос об условиях сохранения раствора KCl в воде ненасыщенным. Система содержит два ком-



понента (KCl и H_2O), две фазы (раствор и пар), и, соответственно, имеет две степени свободы ($C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2$). Это значит, что для сохранения раствора ненасыщенным можно независимо изменять в некоторых пределах температуру и концентрацию соли.

Равновесия, устанавливающиеся в однофазных системах, называются *гомогенными равновесиями*. Примерами гомогенных равновесий являются ионные равновесия в растворах.

Равновесия, устанавливающиеся между различными фазами, называются *гетерогенными равновесиями* или *фазовыми равновесиями*.

К их числу можно отнести процессы испарения ($A_{(ж)} \rightleftharpoons A_{(г)}$), плавления ($A_{(т)} \rightleftharpoons A_{(ж)}$), растворения ($A_{(т)} + aq \rightleftharpoons A_{(р-р)}$) и т. д. Они характеризуются, так же, как и химические, минимальным значением энергии Гиббса системы и равенством скоростей прямого и обратного процессов. Например, равновесие в системе $\text{H}_2\text{O}_{(к)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ характеризуется равенством скоростей плавления льда и кристаллизации воды.

Фазовые равновесия могут быть нарушены в результате изменения температуры или давления. Например, повышение температуры влияет на систему жидкость–пар таким образом, что частицы увеличивают свою кинетическую энергию. Вследствие этого большее число частиц жидкой фазы приобретает достаточную энергию, чтобы перейти в газовую фазу. В результате равновесие смещается вправо.

Экспериментальные данные о влиянии температуры и давления на фазовое равновесие могут быть представлены с помощью фазовых диаграмм. С важнейшими особенностями фазовых диаграмм можно ознакомиться на примере фазовой диаграммы воды.

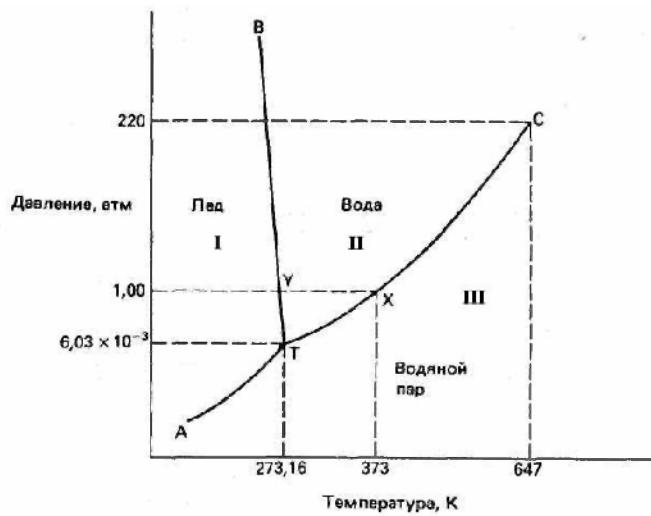


Рис. 2.4. Фазовая диаграмма воды

Фазовая диаграмма воды. В качестве примера однокомпонентной системы рассмотрим фазовую диаграмму воды (рис. 2.4). Каждая точка диаграммы отвечает определенному состоянию системы при данных давлении и температуре. Кривые AT , TB и TC делят диаграмму на поля I , II и III . Точки

поля I представляют собой твердое состояние, поля II – жидкое, поля III – газообразное состояние воды. Кривая АТ, разделяющая поля твердой и газообразной фаз, соответствует равновесным состояниям между этими фазами. Она показывает изменение давления насыщенного пара над твердой фазой в зависимости от температуры. Эта кривая называется **кривой возгонки льда** (сублимации) при заданном внешнем давлении. Интенсивная возгонка вещества наблюдается в том случае, если давление насыщенного пара над твердой фазой вещества равно внешнему давлению. Кривая ТС отражает равновесное состояние между жидкой и газообразной фазами вещества и показывает зависимость давления насыщенного пара над жидкостью от температуры. Эта линия называется **кривой кипения**, так как она определяет температуру кипения вещества при заданном внешнем давлении (жидкость кипит при нагревании, если давление пара над жидкостью равно внешнему давлению). Точка С называется критической точкой воды. При температурах и давлениях выше этой точки пары воды не могут быть превращены в жидкую воду никаким повышением давления. Другими словами, выше этой точки паровая и жидккая формы воды перестают быть различимыми – это т. н. **сверхкритическое состояние**. Критическая температура воды равна 647 К, а критическое давление составляет 220 атм.

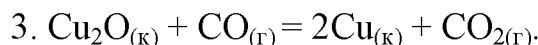
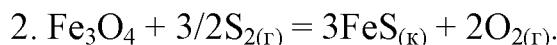
Точка Т называется **тройной точкой**, ибо в ней находятся в равновесии три фазы: твердая, жидкая и газообразная, т. е. в этой точке давления насыщенного пара над твердой фазой и над жидкостью равны. Такое равенство служит условием плавления твердого вещества при нагревании, поэтому тройная точка является также точкой плавления. Для каждого вещества тройной точке соответствуют вполне определенные условия, например, для воды $T = 0,0098^{\circ}\text{C}$ и $P = 4,579 \text{ мм рт. ст.}$, для оксида углерода (IV) $T = -56,6 \text{ C}$ и $P = 5,1 \text{ атм.}$

Кривая ТВ характеризует равновесие между твердой и жидкой фазами вещества и называется **кривой плавления**, так как используя ее, определяют температуру плавления вещества при данном внешнем давлении. Если при плавлении происходит уменьшение объема конденсированной фазы, что наблюдается в случае веществ подобных воде (галлий, висмут, некоторые сорта чугуна), то при повышении внешнего давления в соответствии с принципом Ле Шателье происходит снижение температуры плавления – на диаграмме состояния кривая ТВ образует тупой угол с осью абсцисс. Например, для воды при повышении атмосферного давления с 4,579 до 760 мм рт. ст. (1 атм.) температура плавления понижается с $0,0098^{\circ}\text{C}$ до 0°C . Для большинства веществ при плавлении объем конденсированной фазы увеличивается и поэтому повышение внешнего давления сопровождается увеличением температуры плавления. Например, для бензола, олова, свинца при повышении давления на 1 атм. температура плавления увеличивается соответственно на $0,0285^{\circ}\text{C}$, $0,0033^{\circ}\text{C}$, $0,0038^{\circ}\text{C}$.

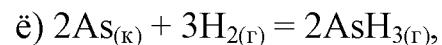
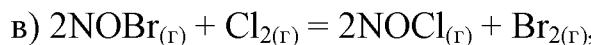
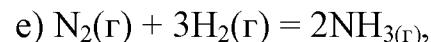
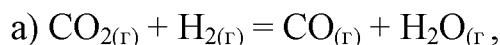


Контрольные вопросы и упражнения

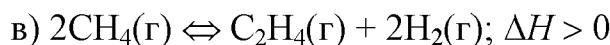
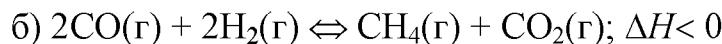
1. Объясните, чем определяется скорость химических реакций? В каких единицах она измеряется?
2. Объясните, почему не каждое столкновение между частицами приводит к осуществлению химической реакции?
3. Как вы определяете понятие энергии активации? От каких факторов она зависит?
4. Какие ограничения имеет правило Вант–Гоффа?
5. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температурный коэффициент равен 3, а систему нагрели до 40°C (н. у.).
6. Составьте кинетические уравнения процессов:

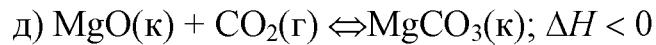


7. Составьте кинетические уравнения элементарных практически необратимых процессов:



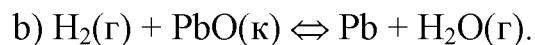
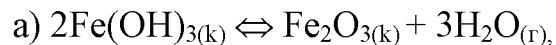
8. Почему при сравнении реакционной способности вещества учитывается константа скорости, а не скорость реакции?
9. Почему порядок по веществу не совпадает со стехиометрическими коэффициентами?
10. Определите функции ингибиторов, промоторов, каталитических ядов?
11. В реакции $\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})} + 3/2\text{O}_{(\text{г})}$ концентрация CO_2 уменьшена в 4 раза. Как изменится скорость реакции?
12. Что характеризует константа равновесия? Какой вывод можно сделать, если для некоторой реакции K намного меньше 1?
13. Почему катализатор не смещает химическое равновесие?
14. Как надо изменить: а) температуру, б) давление, в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции:





Составьте выражение для константы равновесия процессов.

15. В каком направлении произойдет смещение равновесия при повышении давления в системах:



Составьте выражения для констант равновесия этих систем.



РАЗДЕЛ 2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Тема 3. Электронное строение атома

3.1. Модели строения атома

К концу XIX века было установлено, что атом не является неделимой бесструктурной частицей материи, он содержит электроны – частицы, имеющие отрицательный заряд ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл) и очень маленькую массу (почти в 2000 раз легче самого легкого атома водорода). Одну из первых атомных моделей предложил английский ученый Дж. Томсона (1904). В соответствии с ней, атом представляет «сферу положительного электричества» одинаковой плотности по всему объему диаметром в 1 \AA (10^{-8} см). Электроны как бы «плавают» в этой сфере, нейтрализуя положительный заряд. Колебательное движение электронов возбуждает в пространстве электромагнитные волны.

В 1911 году Резерфорд предложил так называемую планетарную модель строения атома. Согласно этой модели: а) в центре атома имеется положительно заряженное ядро, в котором сосредоточена почти вся масса атома; б) вокруг ядра по орбитам двигаются отрицательно заряженные электроны; в) размеры атомного ядра на много порядков меньше размера самого атома (соответственно 10^{-12} и 10^{-8} см).

Долгое время модель Резерфорда не была принята, так как имела ряд недостатков.

1. Не объясняла устойчивость существования атома. С точки зрения законов классической механики, электрон должен упасть на ядро, что равносильно ликвидации атома, поскольку при вращении любое заряженное тело движется по спирали вследствие непрерывного испускания энергии (а не по замкнутой орбите). В действительности же атомы – исключительно устойчивые образования.

2. Не объясняла линейчатой структуры спектра, который является одной из важнейших характеристик вещества и отражает его внутреннее строение.

Выход из создавшегося положения был найден великим датским ученым Нильсом Бором в 1913 году. За основу Бор взял:

- 1) ядерную модель Резерфорда;
- 2) квантовую теорию излучения Планка (1900), согласно которой вещества поглощают и излучают энергию отдельными порциями – квантами. При этом энергия кванта электромагнитного излучения пропорциональна частоте колебания ν : $E = h\nu$,
где h – постоянная Планка ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Основные положения своей теории строения атома Бор сформулировал в виде постулатов.



Первый постулат: электрон в атоме может находиться только в стационарных состояниях с определенным значением E , в которых атом не излучает и не поглощает энергию.

Исходя из этого постулата, Бор рассчитал радиус первой орбиты и скорость вращения электрона на этой орбите, которые соответственно равны: $r = 0,53\text{\AA}$; $V = 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Второй постулат: при переходе из одного стационарного состояния в другое атом испускает или поглощает квант света, частота которого определяется соотношением $E_n - E_m = h\nu$.

Важнейшей заслугой теории Бора явилось количественное обоснование спектра атома водорода и водородоподобных атомов.

Хотя теория Бора была революционным шагом в представлениях об атоме, она зашла в тупик при построении модели самого простого из многоэлектронных атомов – гелия, так как не могла объяснить эффект Зеемана – расщепление спектральных линий в магнитном поле. В 1916 году Зоммерфельд предположил наличие в атоме не только круговых орбит, но и “эллиптических”. Несмотря на усовершенствования, внесенные в теорию Бора, она все же имела недостатки:

- 1) была внутренне противоречива, поскольку соединяла в себе представления классической и квантовой механики;
- 2) не давала возможности рассчитать энергию химической связи самых простых молекул и энергию электрона в многоэлектронных атомах.

3.2. Квантовомеханическая модель

Современной атомной моделью является квантовомеханическое описание состояния электронов в атоме, которое основано на следующих положениях:

1. Теория Бора

2. Принцип неопределенности Гейзенberга (установлен в 1927 году). Его суть: при малых значениях массы m нельзя одновременно с достаточной точностью определить и скорость частицы v , и ее координату x , т. е.

$$\Delta x \Delta v = h/(2\pi m),$$

где Δ – погрешность определения.

Двойственная природа электрона. Электрон хотя и имеет заряд и ненулевую массу покоя, но обладает явно выраженными волновыми свойствами. Длина волны электрона может быть рассчитана по уравнению Луи де Броиля $\lambda = h/mv$. Она легко выводится из формулы Планка и соотношения Эйнштейна $E = mc^2$, если вместо c подставить v . Закон де Броиля (открыт им в 1924 году) утверждает, что любая частица, а не только фотон, имеет корпускулярно-волновой характер движения. Так,



экспериментально обнаружена дифракция не только электронов, но и нуклонов (протонов и нейтронов), атомов гелия, молекул водорода и др.

Волновая функция. Понятие орбитали. Применим принцип неопределенности к реальной частице – электрону. Его масса равна $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг, учитывая точность определения радиуса атома $\Delta x = 0,001$ нм, получим погрешность в определении скорости движения электрона, равную $\Delta v = 10^5$ м/с, что на 1–2 порядка превышает скорость движения электрона в атоме (10^6 – 10^7 м/с). Поэтому в квантовой химии не определяют траекторию движения электрона, а лишь рассматривают **вероятность** его нахождения в той или иной точке пространства вокруг ядра, т. е. используют **вероятностный** (статистический) метод описания.

Чтобы отразить волновой характер движения электронов в атоме, Шредингер в 1926 году предложил для описания его состояния уравнение сферической стоячей волны, которое отражает периодические изменения волновой функции Ψ в трехмерном пространстве атома. Уравнение Шредингера связывает волновые свойства электрона и его энергетические характеристики (потенциальную (U) и полную (E) энергии). Для одноэлектронного атома водорода уравнение имеет вид

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

где x, y, z – координаты частицы.

Решить уравнение Шредингера – это значит определить волновую функцию Ψ в явном виде и рассчитать энергию электрона в одном из разрешенных состояний. Результатом решения уравнения Шредингера при учёте этих условий являются, в частности, значения параметров (трех квантовых чисел), описывающих вероятность нахождения электрона в той или иной точке пространства вокруг ядра.

Волновая функция Ψ , заданная тремя квантовыми числами: главным n , орбитальным l и магнитным m_l , называется **атомной орбиталью**. Ею называют также часть пространства вокруг ядра, в котором с 90 %-й вероятностью можно обнаружить электрон. Вероятность нахождения электрона в том или ином элементарном объеме пространства dV называется **электронной плотностью** этого пространства и равна $\Psi^2 dV$, где Ψ^2 – плотность вероятности нахождения электрона в объеме dV .

Характеристика квантовых чисел. Главное квантовое число n равно номеру электронного уровня в атоме и принимает значения 1, 2, 3, ... или буквенные значения K, L, M, \dots ; определяет **энергию** уровня при **данном** заряде ядра и соответствует номеру периода в Периодической таблице Д. И. Менделеева.

Орбитальное квантовое число l характеризует величину момента количества движения электрона на орбитали; определяет **форму** орбитали



и ее энергию в многоэлектронных системах. Определяет энергию электрона на энергетическом подуровне, номер подуровня, принимает значения от 0 до ($n-1$). Соответствующие буквенные обозначения: s при $l=0$, p при $l=1$, d при $l=2$, f при $l=3$ и т. д. Подуровни – это совокупность s -, p -, d -, f -орбиталей внутри данного уровня.

Главное квантовое число (n)	Орбитальное квантовое число (ℓ)	Обозначение атомных орбиталей (AO)	Количество энергетических подуровней
1	0	1s	1
2	0, 1	2s, 2p	2
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d	3
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f	4
5	0, 1, 2, 3, 4	5s, 5p, 5d, 5f, 5g	5

Квантово-механические расчеты определили форму электронных облаков:

- s -облако имеет форму шара;
- p -облако имеет форму гантели или восьмерки;
- d - и f -облака имеют более сложную структуру ([рис. 3.1](#)):

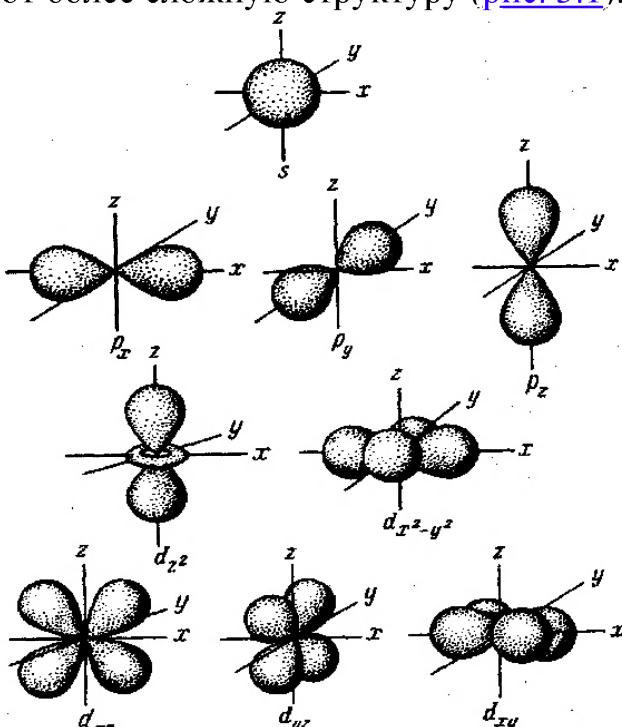


Рис. 3.1. Формы s -, p - и d -электронных облаков (орбиталей)

Магнитное квантовое число является целочисленной проекцией вектора l на ось z , отражающей направление внешнего магнитного поля, поэтому m_l характеризует пространственную направленность каждой орбитали; как следствие, число значений m_l (от $-l$ до $+l$, включая 0) равно **числу орбиталей**.

Орбитальное квантовое число (ℓ)	Значения магнитного квантового числа (m)	Сумма орбиталей
0 (s)	0	1
1 (p)	-1 0 +1	3
2 (d)	-2 -1 0 +1 +2	5
3 (f)	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	7

Три p-орбитали в пространстве расположены перпендикулярно друг другу по осям координат p_x , p_y , p_z . Из пяти d-орбиталей две ориентированы лопастями по осям координат d_x , $d_{x^2-y^2}$, а три – между осями координат d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} . Условно орбитали изображаются в виде ячеек — — —

Спиновое квантовое число. Состояние электрона в атоме определяется также проекцией собственного момента количества движения (на ось z), которое называется **спиновым** квантовым числом m_s и может принимать лишь два значения $+1/2$ (когда направление вектора спина совпадает с направлением внешнего магнитного поля) и $-1/2$ (если направления противоположны). Условное обозначение $\uparrow\downarrow$. Это число не связано с решением уравнения Шредингера.

Совокупность квантовых чисел представлена в табл. 3.2.

Таблица 3.2
Квантовые числа, характеризующие электрон в атоме

Квантовое число	Принимаемые значения	Характеризуемое свойство	Примечание
Главное (n)	1, 2, 3, ..., ∞	Энергия (E) уровня. Среднее расстояние (r) от ядра	$n = \infty$ – отсутствие взаимодействия с ядром, $E = 0$
Орбитальное (ℓ)	0, 1, ..., ($n - 1$) всего n значение для данного n	Орбитальный момент количества движения – расположение орбитали в пространстве	Обычно используют буквенные символы: ℓ : 0 1 2 3 4 s p d f g
Магнитное (m_l)	-1, ..., 0, ..., 1 всего $2\ell + 1$ значение для данного ℓ	Ориентация собственного магнитного момента	При помещении в магнитное поле орбитали с различными m_l имеют разную энергию
Спиновое (m_s)	$\pm 1/2$ не зависит от свойств орбитали	Проекция собственного момента количества движения	Обозначают \uparrow и \downarrow



Порядок заполнения орбиталей атомов электронами. Порядок заполнения электронных оболочек атомов описывается:

1) принципом Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырёх квантовых чисел.

$$n = 1 \quad \ell = 0 \quad m = 0 \quad s = +1/2$$

$n = 1 \quad \ell = 0 \quad m = 0 \quad s = -1/2$, т. е. при одинаковых значениях трех квантовых чисел, значения спинового числа должны быть различными $\pm 1/2$ (т. е., на одной орбитали не может находиться более двух электронов).

Максимальное количество электронов на уровне определяется $2n^2$, а на подуровне $- 2(2\ell + 1)$: на $s - 2$ электрона, $p - 6$, $d - 10$, $f - 14$;

2) правилом Хунда: атомные орбитали заполняются электронами так, чтобы их суммарный спин был максимальным; электроны занимают максимальное количество орбиталей;

3) правило Клечковского: последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значениями суммы $(n + \ell)$ к орбиталям с большим значением этой суммы. При равенстве сумм $(n + \ell)$ заполнение производится последовательно в направлении возрастания главного квантового числа.

Указанный порядок заполнения атомных орбиталей определяет периодическое изменение свойств химических элементов и их соединений, а также строение Периодической таблицы Менделеева.

Тема 4. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

В 1869 году Д. И. Менделеев сообщил об открытии *Периодического закона*, современная формулировка которого следующая: свойства элементов, а также образуемых ими простых и сложных веществ, находятся в периодической зависимости от заряда ядра.

Наглядным выражением периодического закона служит Периодическая система Д. И. Менделеева.

4.1. Структура Периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Современная периодическая система элементов имеет семь периодов, из которых первый, второй и третий называются малыми периодами, а четвертый, пятый, шестой и седьмой – большими периодами.

Периоды. Период представляет собой последовательный ряд элементов, в атомах которых происходит последовательное заполнение одинаковых электронных уровней. Различие в последовательности заполнения электронных слоев (внешних и более близких к ядру) объясняет причину различной длины периодов: в первом периоде всего два элемента (Н и Не), во втором и третьем – по восемь, в четвертом и пятом – по 18, в шестом – 32, седьмой период не завершен.



Первый период состоит из двух элементов: водорода и гелия, в атомах которых заполняется электронами 1s-подуровень (К-оболочка), поэтому их называют s-элементами.

У элементов **второго периода** формируется L-оболочка ($n = 2$), заполняющаяся s- и p-подуровни. Первые два элемента 2-го периода (Li и Be) относятся к s-элементам. Остальные шесть элементов периода ($B - F$) входят в число p-элементов, так как у них происходит заполнение p-подуровня. Заканчивается период элементом Ne, у которого полностью заполнен 2p-подуровень.

У элементов **третьего периода** заполняется слой M ($n = 3$), состоящий из 3s-, 3p- и 3d-орбиталей. Как и во 2-м периоде, у двух первых элементов (Na и Mg) заполняются s-орбитали, у шести последних (Al - Ar) – p-орбитали.

Хотя на третьем уровне имеется 3d подуровень, он остается незаполненным, поскольку его энергия несколько выше, чем 4s подуровня. Поэтому начинается следующий **четвертый период** (слой N ($n = 4$)). После заполнения 4s-подуровня, электроны заполняют 3d подуровень предыдущего слоя (от Sc $4s^2 3d^1$ до Zn $4s^2 3d^{10}$ – d-элементы). Завершается период формированием 4p-подуровня у криптона $4s^2 3d^{10} 4p^6$. 4d и 4f орбитали остаются незаполненными. Следует отметить, что у атома хрома на 4s-подуровне вместо двух – один электрон, а на 3d подуровне вместо четырех – пять электронов. Такое явление получило название «провала» электрона с s- на d-подуровень и обусловлено стремлением атомов приобрести устойчивые конфигурации d^5 , d^{10} , f^7 , f^{14} . «Провал» электронов наблюдается и у других атомов, например у атомов Cu, Nb, Mo, Pt, Pd.

Пятый период аналогичен четвертому периоду. Он начинается с s-элемента рубидия $5s^1$ и заканчивается р-элементом ксеноном $5s^2 4d^{10} 5p^6$, включает в себя также десять 4d-элементов: от иттрия до кадмия.

В **шестом периоде** после заполнения 6s-подуровня у лантана начинается формирование 5d-подуровня. Однако уже у следующего элемента энергетически выгоднее становится формирование 4f – подуровня, поэтому после лантана следует 14 f-элементов (лантаноидов): от церия Ce $6s^2 4f^2 5d^0$ до лютения Lu $6s^2 4f^{14} 5d^1$. Затем продолжается заполнение 5d-подуровня, а далее – 6p-подуровня. Период завершает радон $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$.

Седьмой период начинается и продолжается аналогично шестому периоду, однако формирование его не завершено. Он содержит декаду из 6d-элементов и четырнадцать 5f-элементов (актиноидов). К настоящему времени известно 114 элементов. Элементы, начиная с 110 номера, пока не имеют официального названия ([табл. 3.3](#)).

Группы и подгруппы. Группы объединяют атомы элементов, имеющих одинаковое количество электронов на внешнем уровне. В периодической системе восемь групп. Номер группы указывает на высшую степень окисления элементов. Группа делится на подгруппы: главную, или подгруппу A, и побочную, или подгруппу B. В *главную подгруппу (A)* входят элементы, валентные электроны которых находятся на внешнем



s- и p-подуровне. Например, фосфор ($3s^2 3p^3$), имеющий на внешнем слое пять электронов, относится к VA-подгруппе, аргон ($3s^2 3p^6$) – к VIIA, кальций ($4s^2$) – к II A подгруппе и т. д.

В побочную подгруппу (B) входят элементы, валентные электроны которых находятся на внешнем s- и предвнешнем d-подуровне, например, скандий ($4s^2 3d^1$) – IIIB, марганец ($4s^2 3d^5$) – VIIIB. В подгруппу VIIIB включаются все элементы семейства железа (Fe, Co, Ni) и их аналоги – платиновые металлы. Медь и ее аналоги, имеющие на внешнем s-подуровне по одному электрону, относятся к IB-подгруппе, а цинк и его аналоги – к IIB-подгруппе. В соответствии с особенностями электронных структур элементы семейства 4f-(лантаноиды) и 5f-(актиноиды) помещают в IIB-группу

Таблица 3.3.

Названия химических элементов №№ 104-110

Номер элемента	Название	Символ	Место открытия
104	Резерфордий	Rf	Дубна Беркли
105	Дубний	Db	Дубна Беркли
106	Сиборгий	Sg	Беркли-Ливермор
107	Борий	Bh	Дармштадт
108	Хассий	Hs	Дармштадт
109	Мейтнерий	Mt	Дармштадт
110	Дармштадтий	Ds	Дармштадт

4.2. Изменение основных характеристик атомов в периодах и подгруппах

Основными характеристиками атома являются его радиус, потенциал ионизации, энергия сродства к электрону, а также электроотрицательность.

4.2.1. Атомные и ионные радиусы

Атомы не имеют строго определенных границ из-за волнового характера электронов. Поэтому абсолютное значение радиуса атома определить невозможно. Можно условно принять за радиус атома теоретически рассчитанное значение расстояния от ядра до наиболее удаленного от него максимума электронной плотности, который называют орбитальным радиусом атома r , или половину расстояния между центрами двух смежных атомов в кристаллах (эффективные радиусы атомов). Зависимость размеров атомных радиусов от заряда ядра носит периодический характер ([рис. 4.1](#)).

В каждом периоде с увеличением заряда ядра (Z) радиусы уменьшаются, что объясняется увеличением притяжения электронов внешнего слоя к ядру. В пределах семейств d- и f-элементов наблюдается плавное уменьшение радиуса, так как происходит заполнение внутренних энергетических подуровней. Это уменьшение называется соответственно d- и f-сжатием.

В подгруппах элементов радиусы атомов увеличиваются. Однако уве-



личение радиусов при том же возрастании заряда ядра в подгруппах s- и p-элементов больше, чем в подгруппах d-элементов. Например, в V группе:

p-элементы	Z	r, нм	d-элементы	Z	r, нм
As	33	0,148	V	23	0,134
Sb	51	0,161	Nb	41	0,145
Bi	83	0,182	Ta	73	0,146

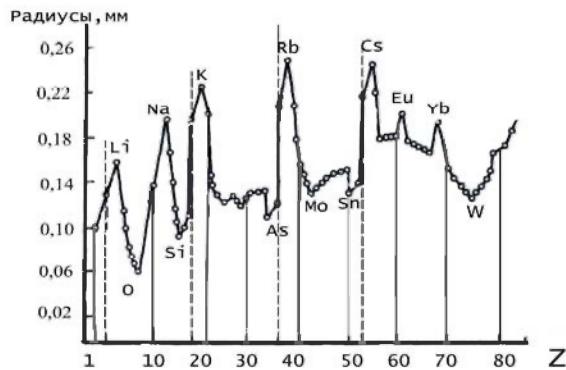


Рис. 4. 1. Зависимость радиусов атомов от зарядов их ядер Z

4.2.2. Энергия ионизации

Энергией (потенциалом) ионизации называется количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома (I)

$$\mathcal{E}^\circ - e = \mathcal{E}^+ + I.$$

Энергия ионизации выражается в кДж/моль или эВ/атом. Ее можно определить путем бомбардировки атомов электронами, ускоренными в электрическом поле. То наименьшее напряжение поля, при котором скорость электронов становится достаточной для ионизации атомов, называется потенциалом ионизации атомов данного элемента и выражается в вольтах. Значения энергии ионизации в эВ численно равны потенциалам ионизации в В.

Энергия (потенциал) ионизации атома отчасти характеризует восстановительную активность простого вещества. Чем меньше энергия ионизации, тем выше восстановительная активность. Для многоэлектронных атомов энергии ионизации I_1, I_2, I_3 , соответствуют отрыву первого, второго и т. д. электронов. При этом всегда $I_1 < I_2 < I_3$, так как увеличение числа оторванных электронов приводит к возрастанию положительного заряда образующегося иона. В [табл. 4.1](#) приведены значения энергий ионизации для некоторых атомов.

Таблица 4.1

Энергия ионизации атомов некоторых элементов (эВ)

Элемент	I ₁	I ₂	I ₃ ,	I ₄	I ₅
H	13,599				
He	24,588	54,418			
Li	5,392	75,641	122,42		
Be	9,323	18,211	153,85	217,657	
B	8,298	25,156	37,92	259,298	340,127
C	11,260	24,383	47,87	64,48	392,00

Величина энергии ионизации может служить мерой большей или меньшей металлическости элемента: чем меньше энергия ионизации, тем сильнее должны быть металлические свойства элемента.

Рассмотрим, как в связи с этим изменяются первые энергии ионизации с увеличением заряда ядра у атомов одной и той же подгруппы периодической системы ([табл. 4.2](#)).

Таблица 4.2

Значение первого потенциала ионизации (эВ) атомов некоторых элементов

VA-группа	Z	I ₁ , В	V B-группа	Z	I ₁ , В
As	33	9,82	V	23	6,74
Sb	51	8,64	Nb	41	6,88
Bi	83	7,29	Ta	73	7,89

Как видно, с увеличением заряда ядра атомов главных подгрупп энергия ионизации уменьшается, что свидетельствует об усилении металлических свойств и, соответственно, ослаблении неметаллических свойств.

Эта закономерность связана с возрастанием радиусов атомов. Кроме того, увеличение промежуточных электронных слоев приводит к более сильному экранированию ядра, т. е. к уменьшению его эффективного заряда. Оба эти фактора (растущее удаление внешних электронов от ядра и уменьшение эффективного заряда) приводят к ослаблению связи внешних электронов с ядром и, следовательно, к уменьшению энергии ионизации.

У элементов одного и того же периода при переходе от щелочного металла к инертному газу заряд ядра постепенно возрастает, а радиус атома уменьшается. Поэтому энергия ионизации постепенно увеличивается, а металлические свойства ослабевают.

4.2.3. Сродство к электрону

Сродство к электрону – это энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому (E_{cp})

$$\mathcal{E} + e = \mathcal{E}' - E_{cp}.$$



Сродство к электрону, как и энергия ионизации, обычно выражается в электрон-вольтах. Сродство к электрону численно равно, но противоположно по знаку энергии ионизации отрицательно заряженного иона E^- . Сродство атома к электрону отчасти характеризует окислительную активность простого вещества. Чем больше сродство к электрону, тем выше окислительная способность простого вещества.

Надежные значения сродства к электрону найдены лишь для небольшого числа элементов. Сродство к электрону зависит от электронной конфигурации атома. Так, сродство к электрону атома водорода равно 0,75 эВ, кислорода – 1,47 эВ, фтора – 3,52 эВ.

Сродство к электрону атомов металлов, как правило, близко к нулю или отрицательно; из этого следует, что для атомов большинства металлов присоединение электронов энергетически невыгодно. Сродство же к электрону атомов неметаллов всегда положительно и тем больше, чем ближе к благородному газу расположен неметалл в Периодической системе. Это свидетельствует об усилении неметаллических свойств атомов элементов одного периода по мере повышения заряда ядра.

4.2.4. Электроотрицательность

Понятие электроотрицательности (ЭО) позволяет оценить способность атома данного элемента к оттягиванию на себя электронной плотности по сравнению с другими элементами соединения. Очевидно, что эта способность зависит от энергии ионизации атома и его сродства к электрону. Согласно одному из определений (Малликен) электроотрицательность атома может быть выражена как полусумма его энергии ионизации и сродства к электрону:

$$\text{ЭО} = \frac{1}{2}(I + E).$$

Имеется около 20 шкал электроотрицательности, в основу расчета значений которых положены разные свойства веществ. Значения электроотрицательностей разных шкал отличаются, но относительное расположение элементов в ряду электроотрицательностей примерно одинаково ([табл.4.3](#)).



Таблица 4.3

Относительная электроотрицательность элементов (по Полингу)

H 2,1															
Li 1,0	Be 1,5									B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2									Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1
Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,0-1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0
Fr 0,86	Ra 0,97	Ac ** 1,0													

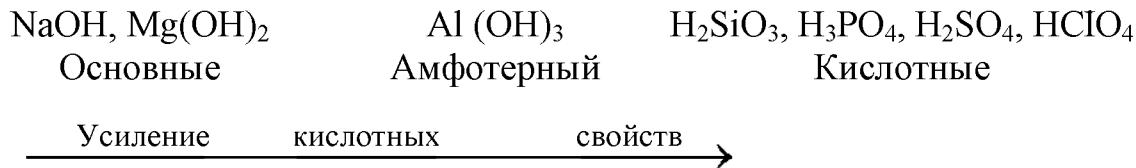
Строго говоря, элементу нельзя приписать постоянную электроотрицательность. Она зависит от многих факторов, в частности, от валентного состояния элемента, типа соединения, в которое он входит, и пр. Тем не менее это понятие полезно для качественного объяснения свойств химической связи и соединений.

4.2.5. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов

В периодической зависимости от заряда ядра и радиуса атома находятся не только свойства элементов, но и их соединений.

В периоде с уменьшением радиуса атомов основный характер оксидов и гидроксидов постепенно ослабевает, переходя в амфотерный, а затем в кислотный, усиливающийся к концу периода.

Например, в ряду элементов третьего периода слева направо наблюдается следующее изменение кислотно-основных свойств гидроксидов:



Аналогичный характер изменения кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов наблюдается и для элементов других периодов.

В группах сверху вниз усиливается основный характер оксидов и гидроксидов и ослабляется кислотный характер, что объясняется увеличением радиуса элементов и ослаблением связи ЭО.

Так, в группе IA все элементы образуют основные оксиды и гидрокси-



ды. Атомы Cu, Ag и Au, составляющие IB подгруппу, имеют также на внешнем слое один электрон. Но однозарядные ионы данных металлов меньше ионов щелочных металлов, поэтому связь ЭО более прочная. Действительно, гидроксиды названных металлов – слабые основания.

Такая закономерность сохраняется и в других группах элементов Периодической системы, при этом возрастает стремление их к проявлению переменных степеней окисления.

Изменение кислотно-основных свойств оксидов в зависимости от степени окисления элемента можно показать на примере одного элемента Mn^{+2} - Mn^{+4} - Mn^{+6} - Mn^{+7} .

Связь ЭО с увеличением степени окисления элемента упрочняется и, таким образом, усиливаются кислотные свойства оксидов и гидроксидов.

MnO	MnO_2	MnO_3	Mn_2O_7
$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_4$	H_2MnO_4	$HMnO_4$
	H_2MnO_3		

Следует отметить, что рассмотренная закономерность изменения кислотно – основных свойств оксидов и гидроксидов наиболее полно проявляется у элементов главных подгрупп; у элементов побочных подгрупп иногда осложняется влиянием побочных факторов, о которых говорилось выше.

4.2.6. Окислительно-восстановительные свойства

В периодах с повышением порядкового номера элемента восстановительные свойства простых веществ понижаются, а окислительные возрастают и становятся максимальными у галогенов.

В группах периодической системы с повышением порядкового номера элемента, т. е. сверху вниз, возрастают восстановительные свойства простых веществ, а окислительные – убывают.

Наиболее ярко восстановительные свойства выражены у щелочных металлов (самый активный из них цезий), а окислительные – у галогенов (самый активный – фтор).

Окислительные или восстановительные свойства сложных веществ зависят от степени окисления атома, изменяющего ее в ходе реакции. Соединения, включающие атомы элементов в высшей степени окисления, будут окислителями (HNO_3 – окислитель за счет азота (+V), $KMnO_4$ – за счет марганца (+VII), $K_2Cr_2O_7$ – за счет хрома (+VI) и т. д.), а содержащие атомы в минимальной степени окисления – восстановителями (KI , H_2S). Вещества, в составе которых атомы в промежуточных степенях окисления, способны как повышать, так и понижать степень окисления, следовательно, могут быть как восстановителями, так и окислителями, т. е. проявляют *окислительно-восстановительную двойственность*.



Контрольные вопросы и упражнения

1. Составьте электронные формулы атомов элементов 4-го периода VII группы. Какой из этих элементов способен образовывать газообразный гидрид и какова формула этого гидрида?
2. Определите период, группу, подгруппу элементов, электронная конфигурация которых имеет следующие окончания:
1) ... $5s^14d^5$; 2)... $6s^26p^2$; 3) ... $3p^64s^2$.
К какому семейству элементов они относятся, какую максимальную степень окисления они могут проявлять?
3. Составьте электронные формулы атомов азота, имеющих степени окисления + 5 и – 3 и укажите число электронов на внешнем уровне.
4. Определите, сколько неспаренных электронов содержится в атоме молибдена Mo.
5. Укажите число электронов на внешнем уровне у атомов йода, имеющих степень окисления + 5 и - 1.
6. Определите суммарный спин электронов предвнешнего уровня в атомах меди и олова.
7. Составьте электронную формулу атома железа и укажите сумму значений орбитального квантового числа для всех электронов предвнешнего уровня.
8. Определите сумму значений главного и орбитального квантовых чисел последнего электрона предвнешнего уровня атома никеля.
9. Определите порядковый номер элемента, у атома которого внешние электроны характеризуются следующими значениями квантовых чисел: $n = 6$; $l = 1$; $m_l = 0$; $s = \frac{1}{2}$.
10. Определите максимальное число неспаренных электронов, которое могут иметь атомы бериллия, кремния и серы при их переходе в возбужденное состояние.
11. Укажите, как изменяется (растет или уменьшается) атомный радиус от магния к хлору.
12. Укажите, как изменяется (растет или убывает) энергия ионизации атома от бериллия к фтору.
13. Укажите, как изменяется (растет или убывает) электроотрицательность атома от магния к барию.
14. Напишите электронную конфигурацию атома Cr и иона Cr^{3+} в невозбужденном состоянии и укажите все квантовые числа валентных электронов атома хрома.
15. В приведенных ниже парах выберите частицу, для которой значение первого потенциала ионизации наибольшее:
а) Ne, Na; б) S, S^+ ; в) C, N; г) Na^+ , Mg^+ ; д) N, O.
16. Объясните, почему первые потенциалы ионизации переходных элементов 4-го периода имеют близкие значения.
17. В каждой из приведенных пар выберите частицу, имеющую

больший радиус на 56:

а) Fe^{2+} , Fe^{3+} ; б) S, Se; в) C, N; г) Na^+ , Mg^{2+} ; д) O^- , O^+ ; е) Mo, Ta.

18. Олово Sn находится в 5-м периоде и 4A подгруппе Периодической таблицы. Напишите электронную конфигурацию валентных электронов атома в основном состоянии, напишите формулу его высшего оксида и водородного соединения. Сравните радиус его атома с радиусом атома свинца.
19. Исходя из положения р-элементов в шестой группе периодической системы, укажите, как изменяются кислотные свойства соединений H_2S , H_2Se , H_2Te .
20. Атомы элементов, применяемых в радиотехнике как полупроводники, имеют электронную конфигурацию валентных электронов: $4s^24p^2$ и $5s^25p^3$. Укажите положение элементов в Периодической системе. Какие степени окисления могут они проявлять в соединениях?



РАЗДЕЛ 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Тема 5. Химическая связь

Учение о природе химической связи объясняет важнейшие химические явления, поскольку все химические процессы происходят в результате перегруппировок атомов, сопровождающихся разрывом старых и образованием новых химических связей.

5.1. Определение и характеристики химической связи

Согласно современным представлениям химическая связь имеет электростатическую природу, обусловленную силами притяжения и отталкивания внешних электронов и ядер взаимодействующих атомов. Электроны внутренних заполненных уровней в образовании химических связей практически не участвуют.

Химической называют связь, возникающую при взаимодействии двух или более атомов, приводящем к снижению полной энергии системы.

Принято считать, что молекула есть наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами и способностью к самостоятельному существованию. Однако в круг химических объектов, основанных на объединении атомов, следует также включить кристаллы и аморфные вещества, где выделение молекулы условно. Поэтому в дальнейшем под «молекулой» в этом разделе подразумевается любая устойчивая многоатомная система.

В зависимости от характера распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами различают три основных типа химической связи: *ковалентную, ионную и металлическую*. В чистом виде перечисленные типы связи проявляются редко, в большинстве соединений имеют место промежуточные виды связи. Ковалентная связь (электронная плотность сосредоточена в пространстве между атомами) по своей природе универсальна. Ионную же связь обычно рассматривают как предельный случай ковалентной связи между атомами, резко отличающимися по электроотрицательности.

Металлическая связь, характерная для металлов и их сплавов, отличается от ковалентной распределением электронной плотности по всему кристаллу и в силу этого некоторыми особенностями.

Важнейшими количественными характеристиками связи, позволяющими прогнозировать свойства молекул, являются *энергия связи, длина связи и валентные углы*.

Мерой прочности химической связи является ее **энергия** (E_{cb}) – количество энергии, выделяющееся в результате образования одинарной связи. E_{cb} выражается в килоджоулях на 1 моль образующегося продукта (кДж/моль). Характерное значение энергии для одинарной связи составляет $E_{cb} \approx 400$ кДж/моль ($E_{H-Cl} = 432$ кДж/моль; $E_{H-H} = 436$ кДж/моль; $E_{H-C} = 415$ кДж/моль). Рассчитывают E_{cb} с помощью закона Гесса на основе



энタルпий реакций, при которых образуется или разрывается изучаемая связь.

Прочность связи зависит также от ее **поллярности**, т. е. степени смещения электронной плотности (в области перекрывания орбиталей) к одному из атомов, а это смещение будет тем больше, чем больше разность ЭО элементов, образующих связь. При **прочных равных условиях**, чем больше полярность связи, тем больше ее энергия.

Поляризуемость связи – это ее способность становиться более поларной под действием внешнего электрического поля. Например, связь в HCl под действием диполей воды поляризуется до ионной.

Длиной химической связи называют расстояние между ядрами атомов в молекуле ($d_{\text{св}}$). Измеряют $d_{\text{св}}$, как правило, в нанометрах ($1\text{нм} = 10^{-9}\text{ м}$). Длины химических связей лежат в диапазоне от 0,074 нм до приблизительно 0,3 нм, например $d_{\text{H-F}} = 0,092\text{ нм}$; $d_{\text{H-H}} = 0,074\text{ нм}$; $d_{\text{C-C}} = 1,54\text{ нм}$; $d_{\text{C=C}} = 1,34\text{ нм}$.

Длину связи определяют экспериментально с помощью молекулярной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и другими физическими методами.

Устойчивость молекул, как правило, растет с уменьшением длины связи и увеличением ее энергии.

Угол между линиями двух связей одного и того же атома называют *валентным углом* ($\alpha_{\text{св}}$). Единица измерения валентного угла – градус. Установлено, что в молекуле воды $\alpha_{\text{НОН}} = 104,5^\circ$, в молекуле аммиака все углы $\alpha_{\text{HHN}} = 107,3^\circ$. Валентные углы зависят от природы атомов и характера химической связи. Подобно межъядерным расстояниям валентные углы определяют в настоящее время физическими методами с высокой точностью.

Данные о длине связи, валентных углах, распределении электронной плотности позволяют определить геометрическую модель молекулы. Сложность такой задачи, однако, очень высока, поскольку взаимодействует, как правило, большое количество частиц. В настоящее время для небольшого числа случаев задача решена достаточно точно (количественно). Например, удается рассчитать энергию связи в молекуле H_2 , или энергию связи C–H и некоторые другие. В большинстве случаев приходится выполнять приближенный расчет, основанный на определенных допущениях. Широко используемыми на практике являются метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

Оба метода позволяют рассчитать характеристики химических связей, причем полученные двумя способами значения во многих случаях совпадают. Каждая из теорий (МВС и ММО) использует свой метод описания молекулярных систем с помощью волновых функций. В зависимости от задач в одних случаях применяют более наглядный метод ВС, в других – метод МО, хотя последний имеет более широкое применение в теоретической химии.



5.2. Метод валентных связей. Ковалентная связь

Основные положения метода ВС:

1. Связь возникает в результате обобществления пары электронов, сопровождающегося перекрыванием электронных облаков двух взаимодействующих атомов, и является *двуэлектронной двуцентровой*.

2. В образовании связи участвуют либо неспаренные взаимодействующих атомов (обменный механизм), либо свободные орбитали одного атома и электронная пара другого (донорно-акцепторный механизм).

Обменный механизм образования ковалентной связи. Физическая интерпретация обменного механизма состоит в следующем. Атомные орбитали двух атомов перекрываются. В результате этого электрон одного атома может проникнуть на орбиталь электрона соседнего атома. Это позволяет ему находиться вблизи ядра не только своего, но и соседнего атома. Это приводит к выигрышу (понижению) электростатической энергии электрона. Другой механизм выигрыша энергии связан с квантовой природой электрона. В частности, электрон стремится к большей делокализации (размещение в большем объеме). При пересечении двух орбиталей область нахождения электронов возрастает.

В результате приближенного решения уравнения Шредингера физики Гейтлер и Лондон вывели зависимость изменения потенциальной энергии системы от расстояния между ядрами атомов водорода ([рис 5.1](#)). Оказалось, что имеется два решения, которые описывают два варианта поведения системы. В соответствии с первым решением по мере сближения атомов водорода, имеющих антипараллельные спины, между ними возникают силы взаимодействия – притяжение, обусловленное движением каждого из спаренных электронов в межъядерном пространстве и взаимодействия в системах электрон – ядро, ядро – ядро, электрон – электрон.

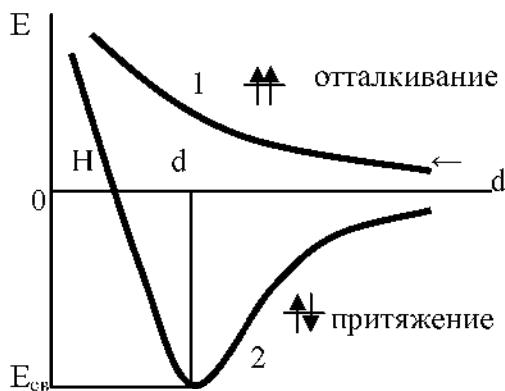


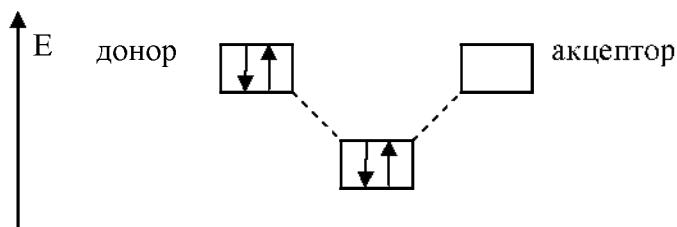
Рис. 5.1. Изменение средней потенциальной энергии взаимодействия двух сближающихся атомов водорода

Происходит значительное уменьшение энергии системы (кривая 2) – возникает химическая связь. При этом образуется молекулярное двухэлек-

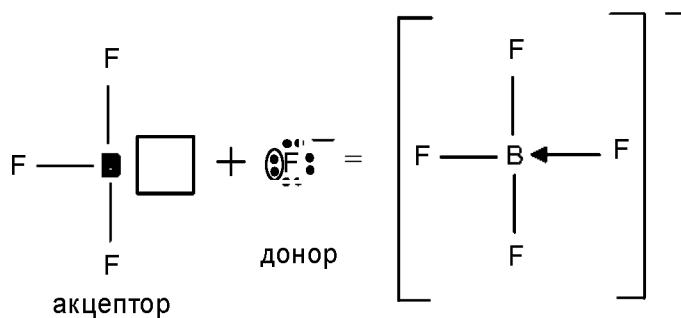
тронное облако с повышенной электронной плотностью отрицательного заряда между ядрами. Минимум на энергетической кривой часто называют «потенциальной ямой». Энергия, отвечающая ему, является энергией химической связи ($E_{\text{Cl}_2} = 436 \text{ кДж/моль}$), равновесное состояние d_0 – длиной связи ($d_{\text{H}_2} = 0,74 \text{ \AA}$). Расчетным путем было установлено, что образованию молекулы H_2 соответствует проникновение одной атомной орбитали в другую, т. е. перекрывание электронных облаков. Только в таком случае электронная пара становится общей для двух ядер связываемых атомов. Чем больше перекрывание атомных орбиталей, тем выше электронная плотность между ядрами и прочнее химическая связь.

Во втором варианте (кривая 1), когда спины обоих атомов параллельны, плотность электронного облака между атомами снижается до нуля – электроны выталкиваются из пространства между ядрами. Энергия системы возрастает и химической связи не возникает.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Связь осуществляется за счет двухэлектронного облака одного атома (донора) и свободной орбитали другого атома (акцептора). Передача электронной пары сопровождается также перекрыванием двух АО и формированием области повышенной электронной плотности между ядрами. Этот механизм образования химической связи получил название донорно-акцепторного, его энергетическую диаграмму схематично можно представить следующим образом:



Образование иона $[\text{BF}_4]^-$ в реакции $\text{BF}_3 + \text{F}^- \leftrightarrow [\text{BF}_4]^-$ происходит по донорно-акцепторному механизму:



Иногда при образовании молекул реализуются оба механизма.

В молекуле CO – две связи, образованные по обменному механизму, и одна – по донорно-акцепторному. Наличие в молекуле CO трех связей обуславливает ее прочность:

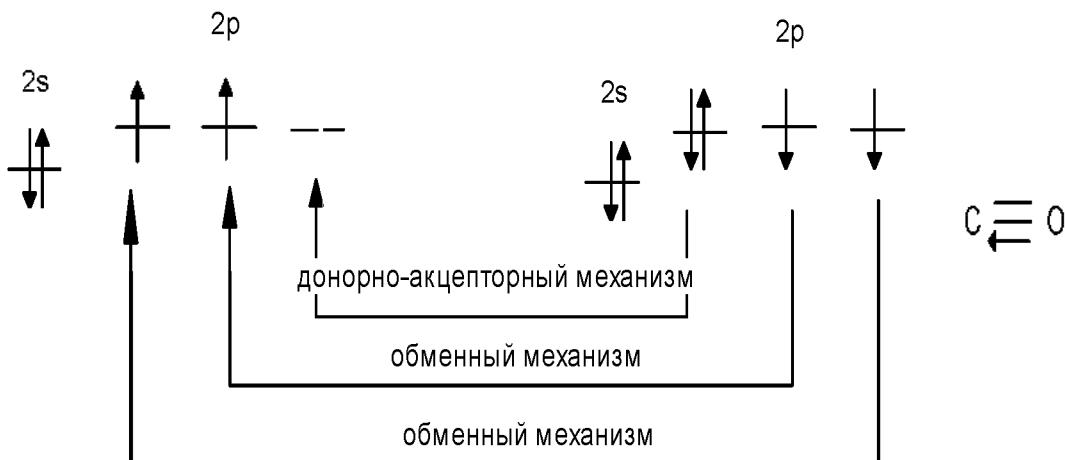


РАЗДЕЛ 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Тема 5. Химическая связь

C $2s^22p^2$ (акцептор)

O $2s^22p^4$ (донор)



Ковалентная связь обладает важными свойствами – *насыщаемостью, направленностью и поляризумостью*.

Насыщаемость ковалентной связи. Как вы уже знаете, на атомной орбитали может разместиться не более двух электронов. Это фундаментальное свойство ограниченного заполнения передается ковалентной связи, в образовании которой участвует атомная орбиталь. В этом проявляется её насыщаемость. Способность свободных атомов образовывать определенное число ковалентных связей называют **валентностью** (В) атома. Поскольку в образовании ковалентных связей участвуют только валентные электроны (и неспаренные, и неподеленные пары), находящиеся на валентных атомных орбиталях, то валентность определяется общим числом валентных орбиталей.

Количество орбиталей атома, реально участвующих в образовании химических связей, называется его валентным состоянием (ВС) и характеризуется суммой кратностей связей, образованных данным атомом. Нельзя отождествлять понятие ВС с понятиями степени окисления (СО) атома, числа его связей (ЧС) или координационного числа (КЧ), что видно из сравнения данных, приведённых в [табл. 5.1](#)

Таблица 5.1

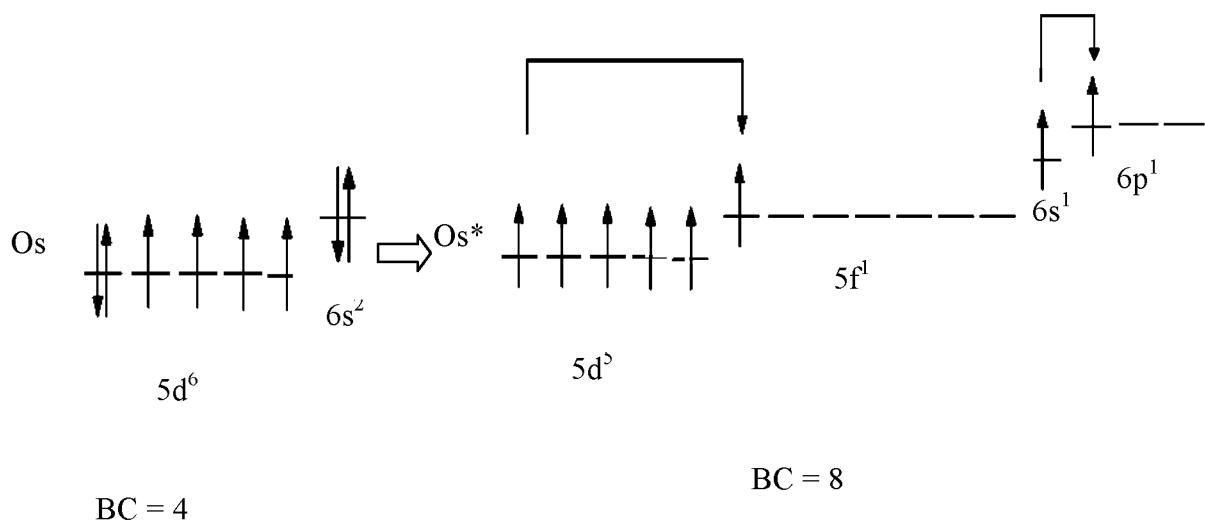
**Сравнение величин валентности, валентного состояния, числа связей
степени окисления и координационного числа для некоторых соединений**

Соединение	В	ВС	СО	ЧС	КЧ
N_2	4	3	0	3	1
NH_4^+	4 и 1	4; 1	-3; +1	4; 1	4; 1
B_2H_6	4 и 1	4; 1	+3; -1	5; 1 и 2	5; 1 и 2
SO_4^{2-}	9 и 4	6; 2	6; -2	6; 2	4; 1



РАЗДЕЛ 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Тема 5. Химическая связь



Значения валентности элементов разных периодов приведены в [табл. 5.2](#).

Вследствие насыщаемости ковалентной связи молекулы имеют определенный химический состав.

Направленность ковалентных связей. Это свойство определяется способностью орбиталей к максимальному перекрыванию по определенным направлениям. Поскольку значение волновой функции Ψ может быть положительными или отрицательными ([рис. 5.2](#)), возможно два варианта: перекрывание областей орбиталей с одинаковыми знаками приводит к химической связи, областей орбиталей с разными знаками – к ее отсутствию.

Валентность атомов

Таблица 5.2

Номер периода	Валентные орбитали, примеры	Валентность
I	— 1s	1
II	$\overline{2s}$ $2p$ $C^* \ 2s^1 2p^3$ $\begin{array}{c} \uparrow \\ 2s \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ 2p \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ 2p \end{array}$	4
III	$\overline{3s}$ $3p$ $3d$ $Cl^* \ 3s^1 3p^3 3d^3$ $\begin{array}{c} \uparrow \\ 3s \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ 3p \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ 3p \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ 3d \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ 3d \end{array}$	9



IV - VI	<p>The diagram shows energy levels for atoms in groups IV-VI. On the left, there are two sets of levels labeled 'ns' and 'np'. Between them is a set of levels labeled '(n-1)d'. On the right, there are two sets of levels labeled 'ns' and 'np' (the first one is lower than the second), followed by a set of levels labeled 'nd'. Above these, there are two sets of dashed horizontal lines representing molecular orbitals.</p>	16
---------	---	----

В зависимости от типа атомных орбиталей, участвующих в образовании связи, и симметрии их перекрывания относительно межъядерной оси различают σ -, π - и δ -ковалентные связи.

σ -связью называют химическую связь, образующуюся при перекрывании электронных облаков вдоль линии связи (рис. 5.2). Между двумя атомами в молекуле возможна только одна σ -связь. Причем связи, образованные s – АО, всегда являются σ -связями.

Химические связи, образованные более чем одной парой электронов, называются *кратными* (двойными, тройными и т. д.).

При образовании π -связи перекрывание электронных облаков происходит перпендикулярно линии связи (s – АО π -связь не образуют) (рис. 5.2). Как правило, π -связи слабее σ -связей, так как при π -связывании достигается меньшая степень перекрывания АО.

Кроме рассмотренных видов возможно образование более редких δ -связей. Они образуются за счет перекрывания всех четырех лопастей d-электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях.

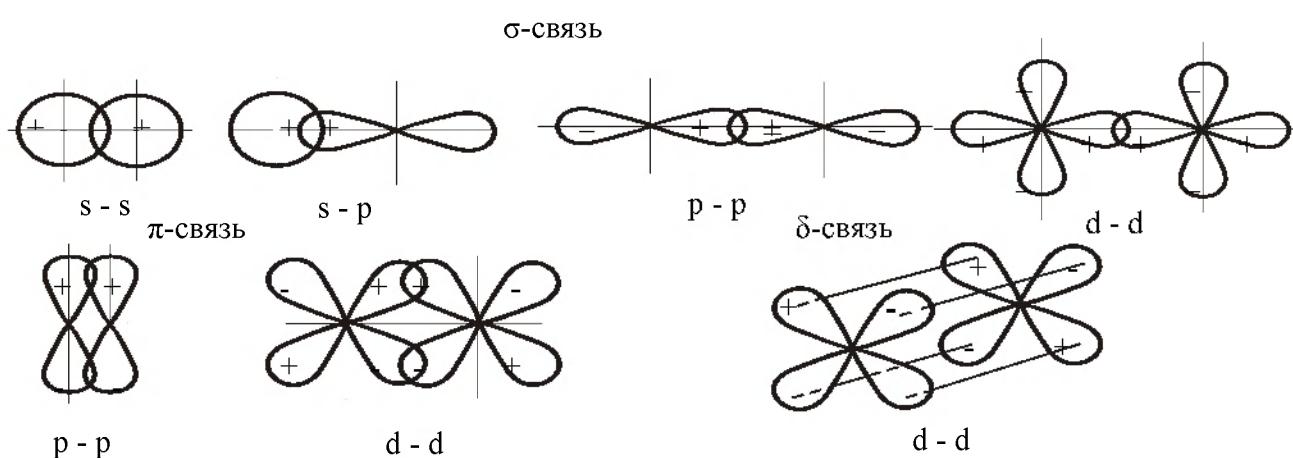


Рис. 5.2. Графические изображения σ -, π - и δ -связей

С появлением δ -связи возможно увеличение кратности связи до четырех. Прочность σ -связи больше, чем π и δ .

Примером соединений, содержащих кратные связи, являются молекула N_2 и анион $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (рис. 5.3).

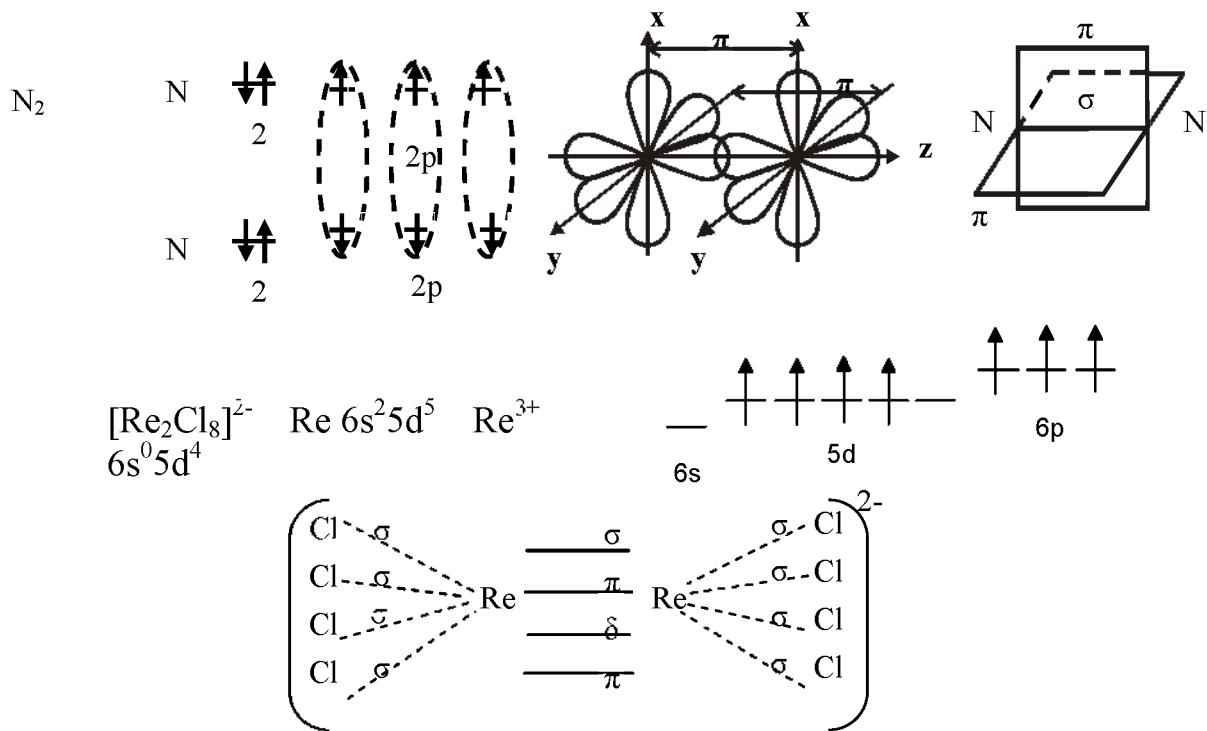


Рис. 5.3. Схемы образования кратных связей в молекуле N_2
и анионе $[Re_2Cl_8]^{2-}$

В пространстве σ -связи строго ориентированы. В зависимости от состава молекулы они могут находиться под определенным углом друг к другу, называемым *валентным углом*. Совокупность направленных σ -связей создает структуру молекул и ионов.

5.3. Пространственная структура молекул

Для объяснения пространственной конфигурации ионов или молекул существует ряд теорий. Рассмотрим модель гибридизации орбиталей, которую предложил Л. Полинг, на примере образования частицы NH_4^+ . Она образуется за счет присоединения к атому азота трех атомов водорода по обменному механизму и иона водорода по донорно-акцепторному. Тем не менее все четыре связи в этой частице равнозначны по энергии и по дипольному моменту, а все валентные углы одинаковы. С позиций теории Полинга это объясняется гибридизацией валентных орбиталей центрального атома, т. е. перераспределением энергии между неравнозначными орбиталами данного атома, участвующими в σ -связывании, с образованием такого же числа равнозначных между собой (гибридных) орбиталей (имеющих одинаковую форму и энергию). В гибридизации участвуют только те АО, энергии которых достаточно близки. Как правило, это s- и p-орбитали внешнего или предвнешнего уровней. Гибридные

орбитали имеют большую вытянутость по одну сторону от ядра, чем по другую, и ориентированы в пространстве так, что оказываются максимально удаленными друг от друга. Это обеспечивает им наиболее полное перекрывание с орбиталями соседних атомов и минимальную энергию отталкивания. Поэтому химические связи, образованные гибридными облаками, оказываются *прочнее обычных*, а молекулы *устойчивее*.

Гибридизация атомных орбиталей может происходить как в отсутствии на них электронов, так и при наличии электронной пары.

Каждому виду гибридизации АО соответствует строго определенная геометрическая форма, подтвержденная экспериментально. Ее основу создают σ -связи, образованные гибридными орбиталями, в их электростатическом поле движутся делокализованные пары π -электронов (в случае кратных связей) (табл. 5.3).

sp-гибридизация. Подобный тип гибридизации возникает при образовании атомом двух связей за счет электронов, находящихся на s- и p-орбиталях и обладающих близкой энергией. Этот тип гибридизации характерен для молекул типа AB_2 (рис. 5.4). Примеры таких молекул и ионов приведены в табл. 5.3 (рис. 5.4).

Таблица 5.3
Геометрические формы молекул

Формула молекулы	Тип гибридизации	Геометрия молекулы	Валентный угол	Примеры
AB_2	sp	Линейная	$\alpha = 180^0$	BeH_2 , CO_2 , BO_2^-
AB_3	sp^2	Треугольная (плоская)	$\alpha = 120^0$	BCl_3 , SO_3 , $COCl_2$, CO_3^{2-} , NO_3^-
AB_4	sp^3	Тетраэдр	$\alpha = 109,5^0$	CH_4 , SiF_4 , SO_4^{2-} , ClO_4^- , PO_4^{3-}
AB_5	sp^3d	Тригональная бипирамида	$\alpha = 90^0$ $\beta = 120^0$	PF_5 , $Fe(CO)_5$
AB_6	sp^3d^2	Октаэдр	$\alpha = 90^0$	SF_6 , SiF_6^{2-} , PF_6^- , $[PtCl_6]^{2-}$
AB_3E^*	sp^3	Тригональная пирамида	$\alpha = 107^0$	NH_3
AB_2E_2	sp^3	Угловая	$\alpha = 104^0$	H_2O

*E – неподеленная электронная пара.

Структура молекулы $BeCl_2$. Атом бериллия имеет в нормальном состоянии во внешнем слое два спаренных s-электрона. В результате возбуждения один из s-



электронов переходит в р-состояние – появляются два неспаренных электрона, отличающиеся формой орбитали и энергией. При образовании химической связи они преобразуются в две одинаковые sp -гибридные орбитали, направленные под углом 180° друг к другу.

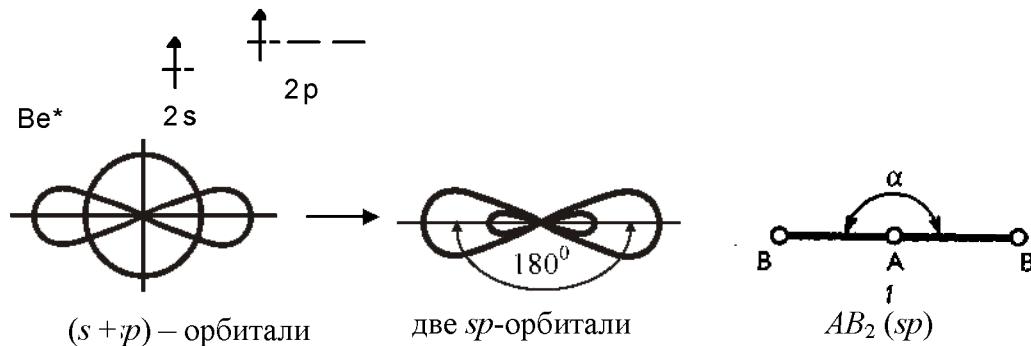


Рис. 5.4. Пространственное расположение sp -гибридных облаков

sp^2 -гибридизация. Этот тип гибридизации имеет место в частицах состава AB_3 (рис. 5.5) (табл. 5.3). Комбинация трех орбиталей – одной s- и двух р-типа приводит к образованию трех sp^2 -гибридных орбиталей, расположенных в одной плоскости под углом 120° . Под таким углом располагаются и σ-связи, образованные с участием электронов этих орбиталей. Форма молекул и ионов – треугольная (плоская).

Структура молекулы BCl_3 .

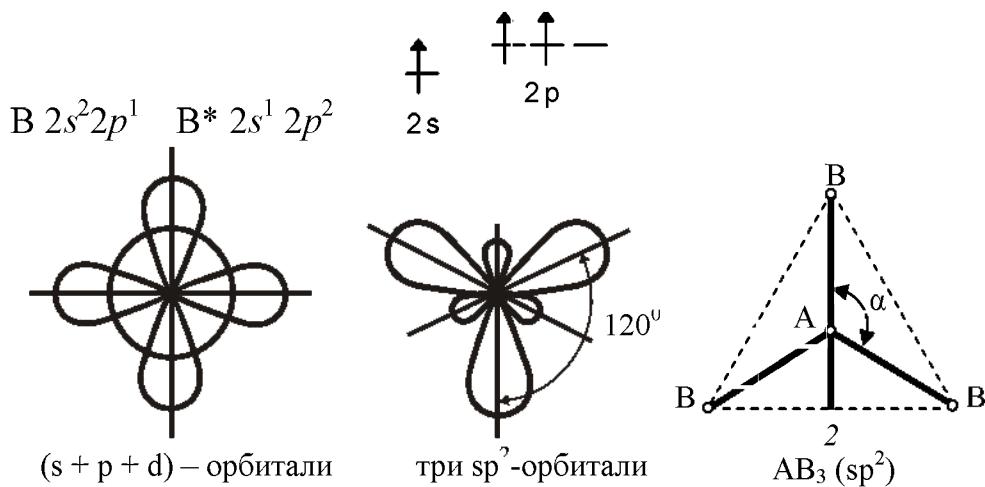


Рис. 5.5. Пространственное расположение sp^2 -гибридных облаков

sp^3 -гибридизация. Гибридизация одной s- и трех р-орбиталей характерна для частиц состава AB_4 (рис. 5.6) (табл. 5.3). Комбинация четырех орбиталей – одной s- и трех р-типа – приводит к sp^3 -гибридизации, при которой



четыре гибридные орбитали симметрично ориентированы в пространстве под углом $109,5^{\circ}$ к четырем вершинам тетраэдра.

Структура молекулы CH_4 .

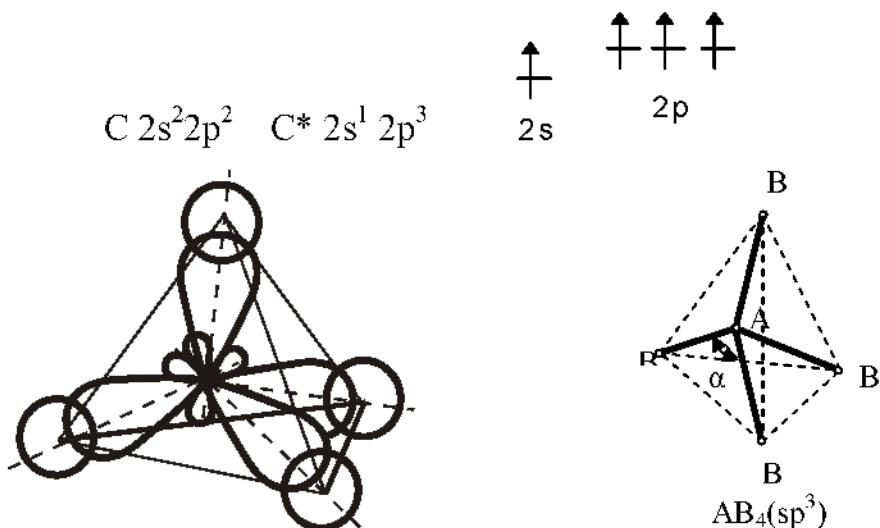


Рис. 5.6. Пространственное расположение sp^3 -гибридных облаков

При наличии одной или нескольких гибридных орбиталей с парой электронов или неспаренным электроном геометрическая форма называется незавершенной. Например, рассмотрим строение молекулы NH_3 . У атома азота на четырех гибридных орбитали приходится пять электронов.

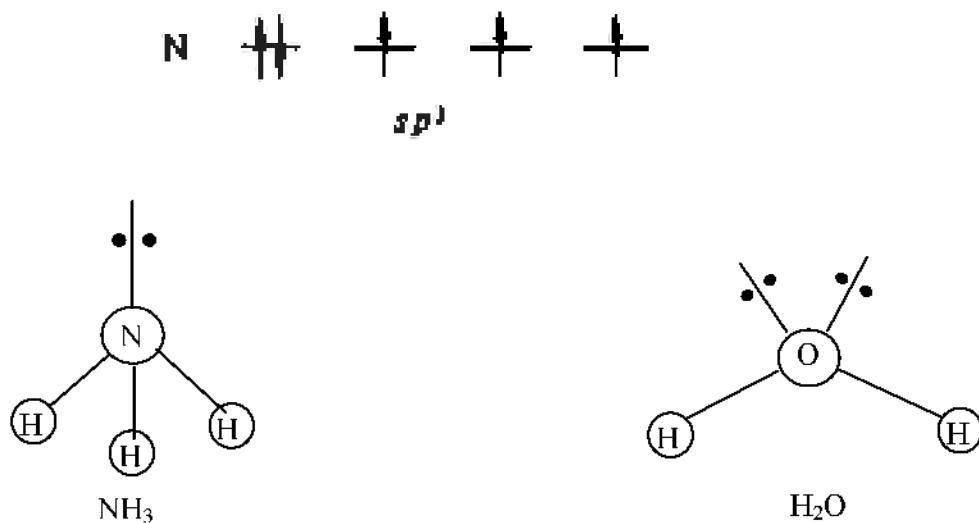
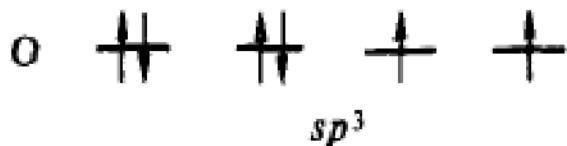


Рис. 5.7. Влияние неподеленных электронных пар на конфигурацию молекул

Следовательно, одна пара электронов оказывается несвязывающей (E) и занимает одну из sp^3 -гибридных орбиталей, направленных к вершине тетраэдра (рис. 5.7). Молекула NH_3 имеет форму тригональной пирамиды (табл. 5.3).



У атома кислорода на четыре sp^3 -гибридные орбитали приходится шесть электронов:

Две несвязывающие электронные пары занимают две гибридные sp^3 -орбитали. Молекула H_2O имеет угловую форму.

Форму описанных выше молекул можно объяснить с позиций модели взаимного отталкивания электронных пар (Гиллеспи). Согласно этой теории неподеленная электронная пара занимает больший объем, чем поделенная и потому отталкивание при наличии таких пар проявляется в большей степени, что и приводит к снижению валентного угла, особенно в случае молекулы воды.

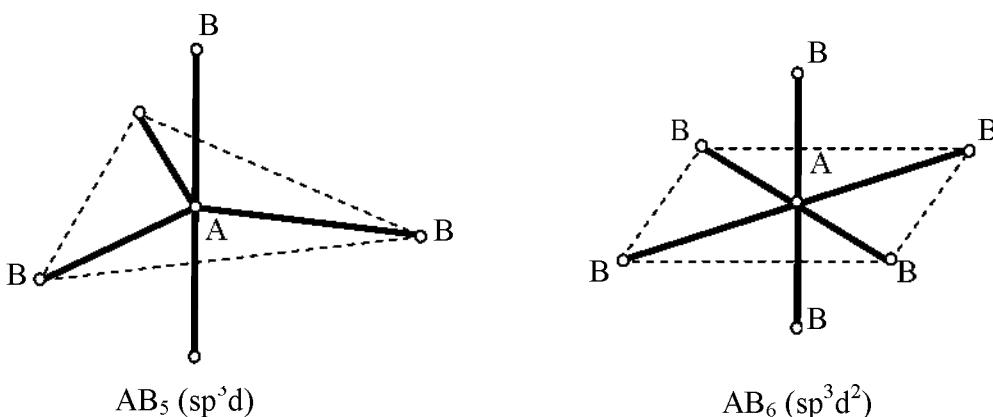


Рис. 5.8. Геометрические модели молекул AB_5 и AB_6

В гибридизации кроме s- и p- могут участвовать d-орбитали, которые, выравниваясь по форме и по энергии с s- и p-электронными облаками, приобретают направленность в пространстве к вершинам тригональной бипирамиды или октаэдра. В этих случаях в образовании σ -связей участвуют гибридные sp^3d - и sp^3d^2 -орбитали для частиц состава AB_5 (например, PF_5) и AB_6 (SF_6) (рис. 5.8).

В первом случае форма молекулы – тригонально-бипирамидальная ($\alpha = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$), во втором – октаэдрическая ($\alpha = 90^\circ$).

Для описания молекул или ионов по методу МВС существует несколько способов. Один из возможных алгоритмов определения геометрической формы частиц таков.

1. Выделить центральный атом (ЦА) и определить его степень окисления (СО). Как правило, центральный атом занимает позицию, близкую к геометрическому центру атомной группировки. Он находится в относительно более высокой степени окисления.

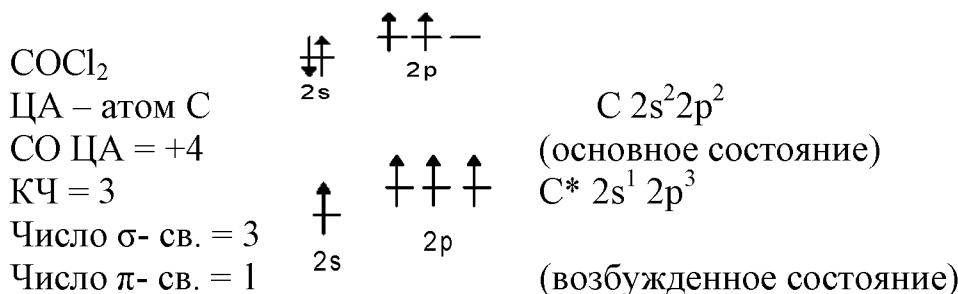
2. По суммарному числу других атомов найти координационное число (КЧ) центрального атома. Пример: в молекуле SO_2F_2 ЦА – атом S; КЧ = 4.

3. Составить электронно-графическую формулу ЦА в состоянии, соответствующем его степени окисления (число неспаренных электронов должно совпадать со степенью окисления).

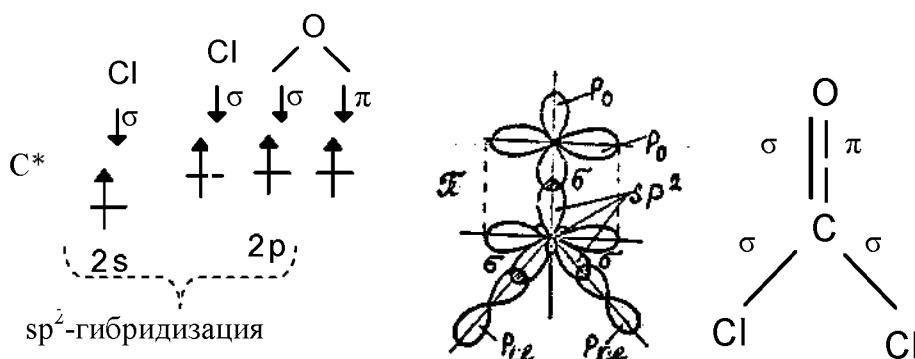
4. По значению КЧ определить число σ -связей (они равны между собой) и число π -связей (по разности между CO и КЧ).

5. В электронно-графической формуле ЦА **слева направо** перечислить орбитали, участвующие в образовании σ -связей и в случае необходимости неподеленные пары электронов. Определить тип гибридизации, предсказать форму частицы. Оставшиеся орбитали с неспаренными электронами участвуют в образовании π -связей.

Рассмотрим описание по методу ВС молекулы COCl_2 .

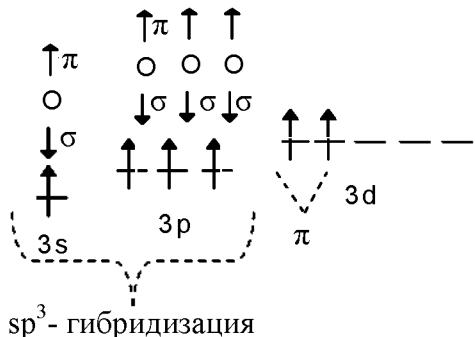
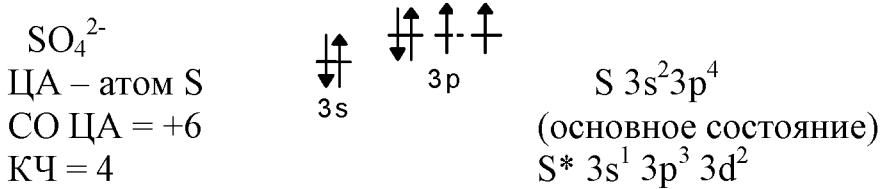


Центральный атом в молекуле COCl_2 – атом углерода, его степень окисления равна (+4). Координационное число определяется по количеству присоединенных атомов, это два атома хлора и один атом кислорода. В возбужденном состоянии число неспаренных электронов (четыре) совпадает со степенью окисления центрального атома, так как атом углерода образует четыре связи по обменному механизму. Из них – три σ -связи (КЧ = 3) и одну π -связь. Так как орбитали, образующие σ -связи, различны по форме и энергии (одна s- и две p-орбитали), то они подвергаются гибридизации. Возникают три sp^2 -гибридных облака, одинаковые по энергии и максимально удаленные друг от друга.



Форма молекулы треугольная.

Опишем по методу ВС ион SO_4^{2-}

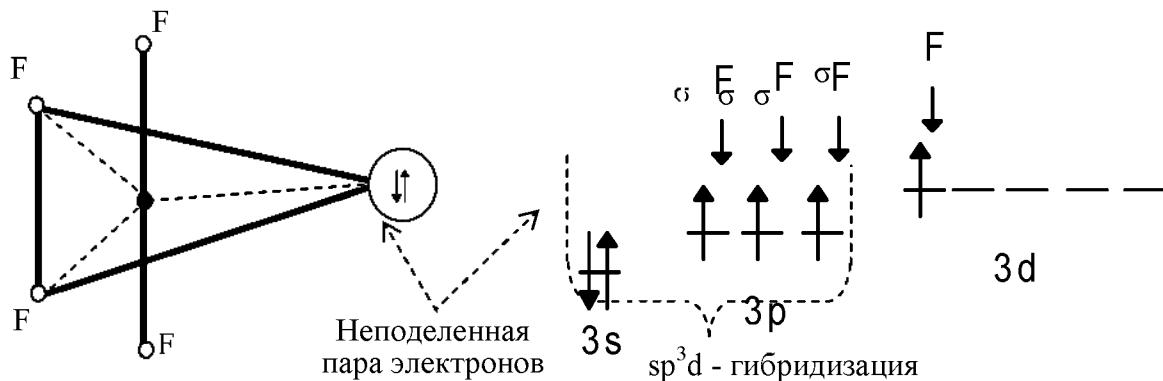
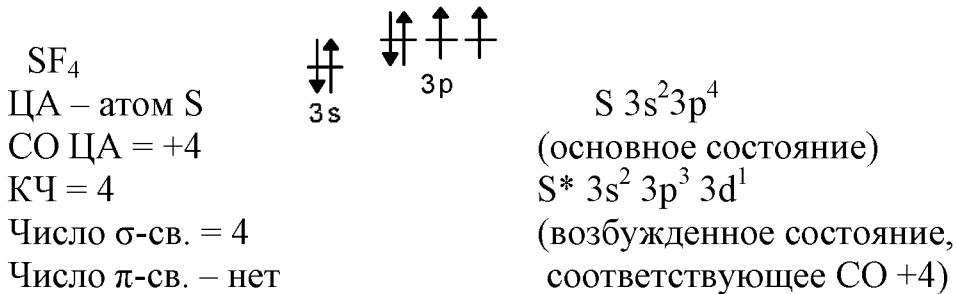


Число σ -св. = 4 (возбужденное состояние)

Число π -св. = 2

Форма иона тетраэдрическая. Два неспаренных 3d-электрона атома серы идут на образование π -связей с кислородом. Они являются нелокализованными, равномерно распределенными между четырьмя атомами кислорода.

Опишем по методу ВС молекулу SF_4 .



Неподеленная пара s-электронов выполняет функцию гибридной орбитали. Структура молекулы, отвечающая расположению ядер, называется *тригональной бипирамидой*, причем *незавершенной*, так как в одну из ее вершин направлена неподеленная пара электронов атома серы.

Геометрическая форма молекул связана с понятием *поляризации связи*.

Полярность молекул. Молекулы, образованные атомами одного и того же элемента, всегда *неполярны*, как неполярны и сами связи в них. Так, молекулы H_2 , F_2 , N_2 неполярны.

Молекулы, образованные атомами разных элементов, могут быть полярными и неполярными. Это зависит от полярности химической связи (см. выше) и геометрической формы молекулы. Если форма *симметрична*, то молекула *неполярна* даже в случае полярных связей (BeH_2 , BF_3 , CH_4 , CO_2 , SO_3). Если форма *асимметрична* (в частности, из-за наличия неподеленных пар электронов) и связь полярна, то молекула тоже *полярна* (NH_3 , H_2O , SO_2 , NO_2).

В симметричных по форме молекулах «центры» отрицательного (δ^-) и положительного (δ^+) зарядов совпадают, в несимметричных – не совпадают.

Характеристикой полярности связи служит ее *дипольный момент* (μ), измеряемый внесистемной единицей Дебаем ($1\text{\AA} = 3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл · м). Расчет полярности связи производится по формуле

$$\mu = \delta \cdot r,$$

где r – расстояние между зарядами, δ – величина заряда.

Дипольный момент сложной молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей и неподеленных пар электронов.

Молекула представляет собой динамическую систему, в которой происходит постоянное движение электронов и колебание ядер. В связи с этим в каждый данный момент в неполярной молекуле происходит временное смещение зарядов к одному из атомов. Образуются *мгновенные диполи*. Они подвержены непрерывным колебаниям и могут не совпадать с направлением постоянного дипольного момента.

При действии внешнего электрического поля молекула поляризуется и приобретает новое значение электрического дипольного момента, т. е. в молекуле индуцируется наведенный (индуцированный) диполь. При отсутствии поля наведенные диполи исчезают.

Для ковалентных молекул дипольный момент $\mu = 0 - 4 \text{\AA}$ ($\mu_{\text{H}_2} = 0$, $\mu_{\text{HF}} = 1,91 \text{\AA}$), для ионных молекул $\mu = 4 - 11 \text{\AA}$ ($\mu_{\text{KCl}} = 6,3 \text{\AA}$).

5.4. Метод молекулярных орбиталей

Метод валентных связей достаточно хорошо объясняет образование и строение многих молекул, однако он не универсален. МВС не может объяснить:

- существование молекулярных ионов (H_2^+ , He_2^+) и радикалов ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), в состав которых входит непарное количество электронов;
- усиление связи в ряде случаев при отрыве электрона от молекулы ($E_{\text{F}_2} = 159$ кДж/моль, $E_{\text{F}_2^+} = 318$ кДж/моль);



– парамагнетизм молекул с четным числом электронов (O_2 , NO и др.).

Теория, использующая представление о молекулярных орбиталях для расчета различных характеристик молекул, была названа *методом молекулярных орбиталей (МО)*. В ее развитии особая заслуга принадлежит Малликену и Гунду.

МО исходит из предположения, что при образовании химических связей электроны с АО переходят на новые энергетические уровни, называемые *молекулярными орбиталями (МО)*. Каждой МО соответствует волновая функция ψ , характеризующая область наиболее вероятного пребывания электронов определенной энергии в молекуле.

С точки зрения квантовой механики, электроны в молекулах *делокализованы*, совершают движение по всей молекуле, а не в пределах одного атома, и на них действуют одновременно несколько ядер. Это приводит к уменьшению энергии электронов при переходе с атомных орбиталей на молекулярные, следовательно, процесс заполнения МО оказывается энергетически выгодным, возникает *химическая связь*. Если переход электронов на МО связан с затратой энергии, то химическая связь не образуется.

Заполнение электронами МО происходит по тем же законам, что и атомных, в соответствии с принципом Паули, правилом Хунда, принципом минимальной энергии.

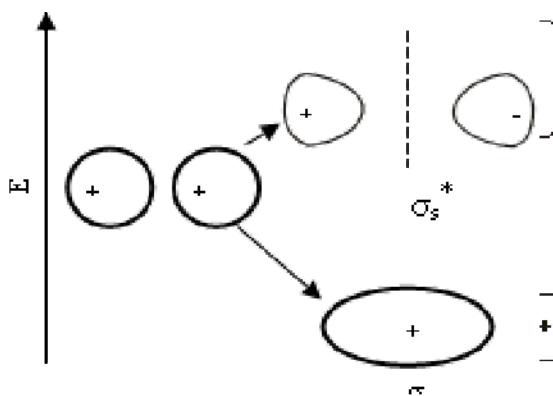
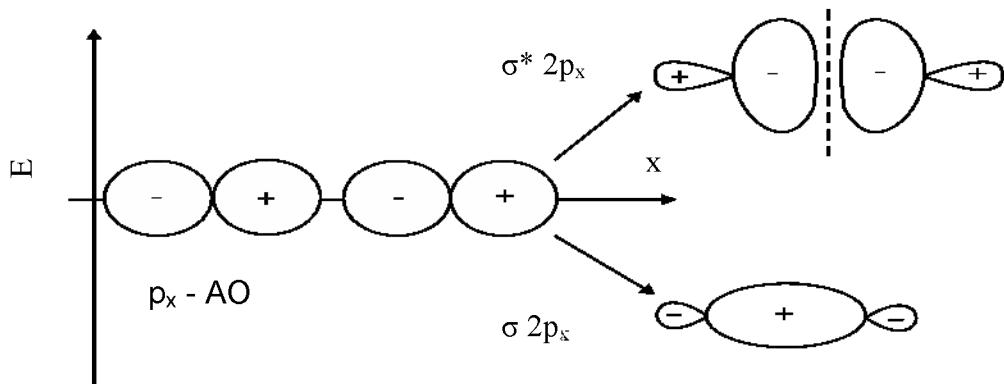
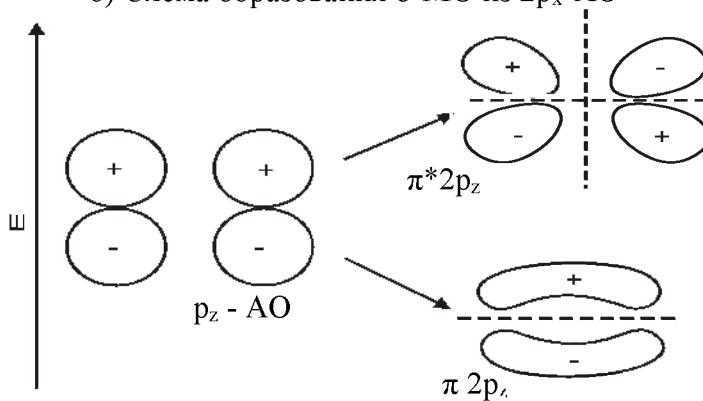
Молекулярные орбитали обозначают буквами греческого алфавита $\sigma - \pi - \delta - \phi$.

Построение молекулярных орбиталей из атомных математически осуществляют как линейную комбинацию атомных орбиталей. Для двухатомной молекулы AB

$\Psi_{AB} = C_1 \Psi_A \pm C_2 \Psi_B$, где C_1 и C_2 – коэффициенты, учитывающие долю участия атомных орбиталей атомов A и B в образовании МО.

При сложении АО образуется *связывающая МО* (с наибольшей плотностью между ядрами), при вычитании – *разрывающая МО* (с электронной плотностью, концентрирующейся за ядрами) (рис. 5.9). Электроны, находящиеся на *связывающих МО*, имеют энергию *меньшую*, чем на атомных, они связывают ядра атомов. Электроны, находящиеся на *разрывающих МО*, имеют энергию *большую*, чем на атомных, и, следовательно, ослабляют связь между двумя атомами.



а) Схема образования σ -МО из s -АОб) Схема образования σ -МО из $2p_x$ -АОв) Схема образования π -МО из $2p_z$ -АОРис. 5.9. Схемы образования σ - и π -МО

При линейной комбинации $2p$ -АО возникают молекулярные орбитали двух типов ([рис. 5.9](#)). Образование молекулярных орбиталей из атомных обычно изображают в виде энергетических диаграмм ([рис. 5.10](#)).

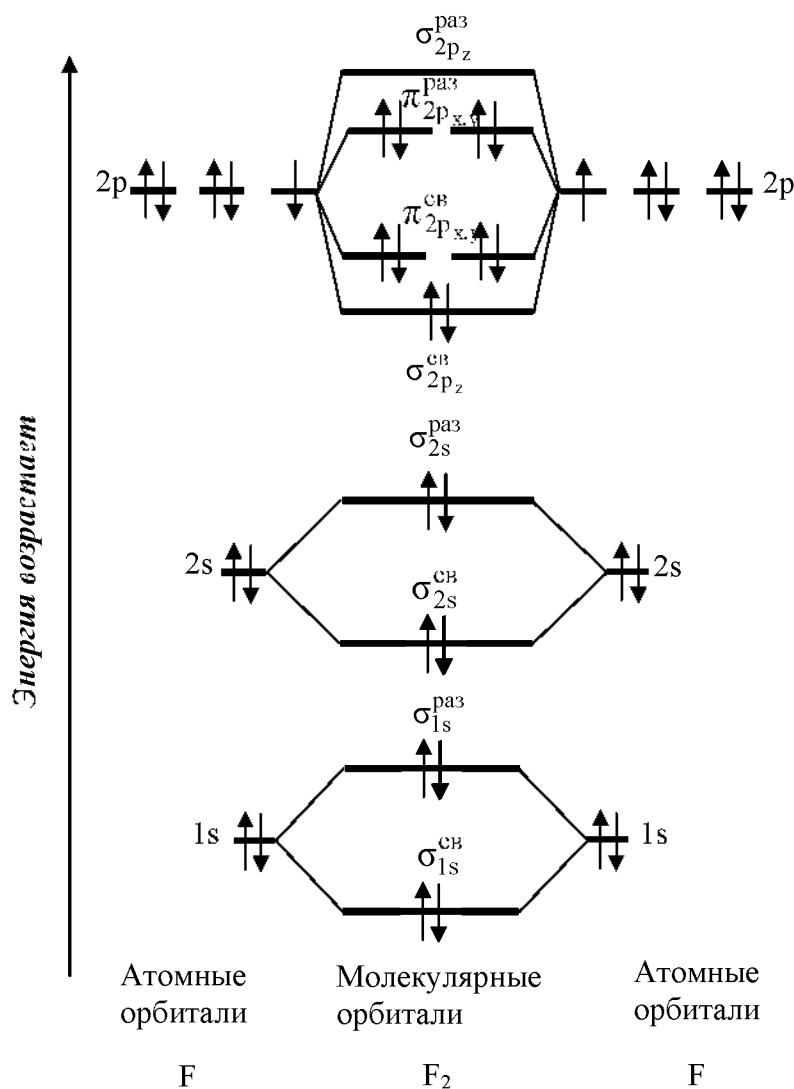


Рис. 5.10. Энергетическая диаграмма для молекулы фтора

Химическая связь между двумя атомами возникает при соблюдении следующих условий:

- комбинируемые АО должны быть близкими по энергии;
- атомные орбитали, образующие молекулярные орбитали, должны перекрываться;
- обе перекрываемые АО должны быть расположены симметрично относительно межъядерной оси.

По энергии молекулярные орбитали располагаются в следующий ряд: $\sigma_{1s}^{cb} < \sigma_{1s}^{раз} < \sigma_{2s}^{cb} < \sigma_{2s}^{раз} < \sigma_{2p_z}^{cb} < \pi_{2px}^{cb} = \pi_{2py}^{cb} < \pi_{2px}^{раз} = \pi_{2py}^{раз} < \sigma_{2p_z}^{раз}$.

В силу энергетической близости 2s- и 2p-орбиталей электроны $\sigma_{2s}^{раз}$ и $\sigma_{2p_z}^{cb}$ -орбиталей взаимно отталкиваются и вначале заполняются π_{2xy}^{cb} -орбитали (для элементов второго периода от Li₂ до N₂).

Исходя из распределения электронов по молекулярным орбиталам, определяют такие характеристики связи, как ее устойчивость и магнитные свойства.

Устойчивость молекулы определяется соотношением количества связывающих и разрыхляющих электронов. Мерой прочности связи служит величина, называемая *порядком связи* (n).

$$n = \frac{\sum e_{\text{св}} - \sum e_{\text{раз}}}{2}$$

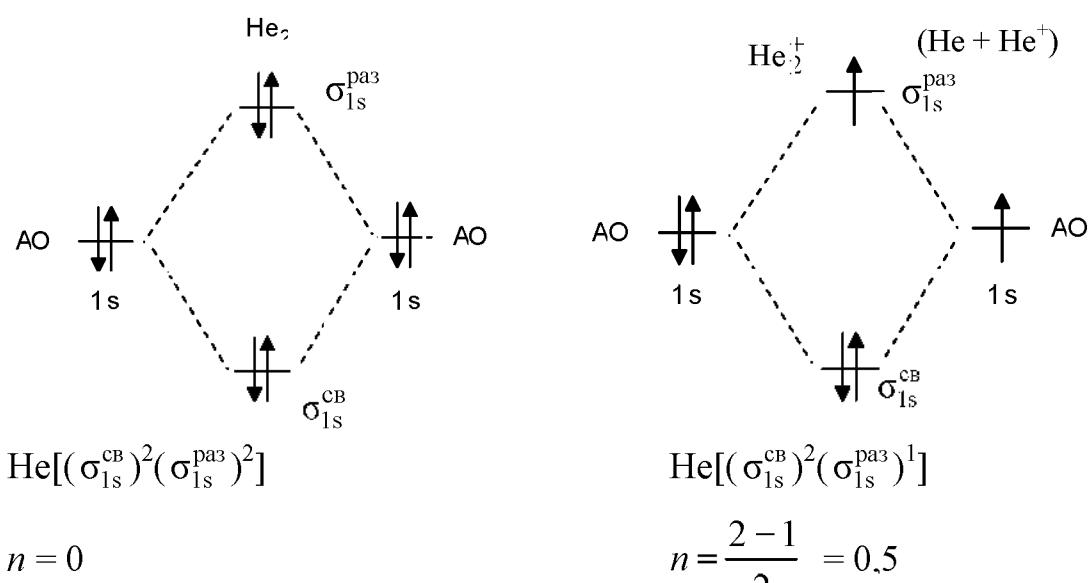
Если $\sum e_{\text{св}} > \sum e_{\text{раз}}$, то образующаяся молекула устойчива. При равенстве $\sum e_{\text{св}} = \sum e_{\text{раз}}$, молекула неустойчива, так как разрыхляющие электроны в большей степени ослабляют связь, чем ее укрепляют электроны связывающие.

По магнитным свойствам соединения делятся на *парамагнитные* (имеют неспаренные электроны) и *диамагнитные* (все электроны спарены).

Рассмотрим описание по методу МО простых молекул и ионов.

Охарактеризуем порядок связи в молекуле He_2 и молекулярном ионе He_2^+ .

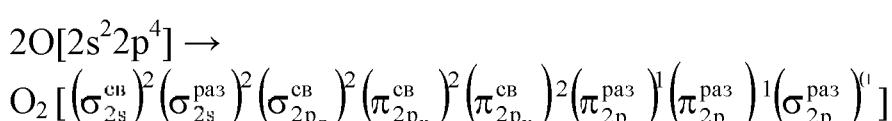
Энергетическая диаграмма этих частиц имеет следующий вид:



Молекула не образуется

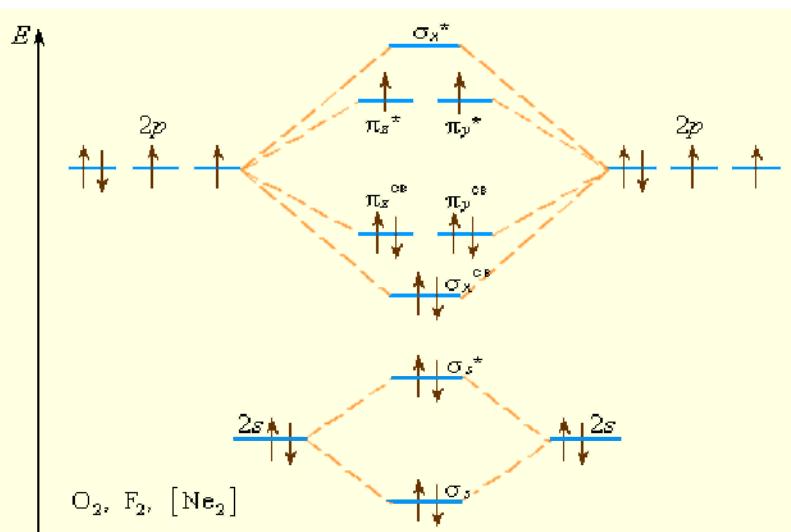
Ион устойчив, его $E_{\text{св}} = -322,2 \text{ кДж/моль}$

Определим порядок связи и магнитные свойства молекулы O_2 . Будем учитывать только валентные электроны.



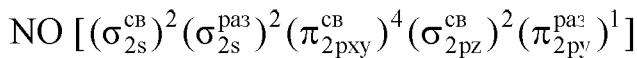
Количество МО равно сумме атомных ($\text{MO}_{\text{O}_2} = 8$), число электронов на связывающих орбиталях – 8, на разрыхляющих – 4, кратность связи

$$n = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

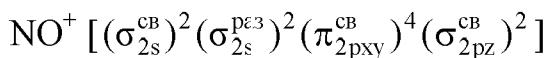


Молекула O_2 устойчива ($E_{\text{O}_2} = -498$ кДж/моль), парамагнитна (есть два неспаренных электрона).

Рассмотрим по ММО образование молекулы NO и иона NO^+ .



$$n = \frac{8 - 3}{2} = 2,5, \text{ молекула парамагнитна.}$$



$$n = \frac{8 - 2}{2} = 3, \text{ ион } \text{NO}^+ \text{ более устойчив, диамагнитен.}$$

Таким образом, ММО позволяет предсказать возможность существования молекул или ионов, сравнить их устойчивость, предсказать магнитные свойства.

5.5. Ионная химическая связь

Химическая связь между ионами, осуществляемая электростатическим притяжением, называется *ионной*.

Ионы можно представить в виде электрических зарядов шаровой симметрии, притяжение между которыми определяется по закону Кулона. Любая ионная связь содержит долю ковалентности (в соединении CsF доля кова-



лентности составляет 6–7 %), причем чем больше разность ОЭО атомов, тем выше степень ионности и ниже доля ковалентности.

Приведем зависимость степени ионности связи от разности ОЭО:

Разность ОЭО	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
Степень ионности, %	0	6	18	34	54	71	82	89

Основными свойствами ионной связи являются *ненаправленность* и *ненасыщаемость*.

1. Ионы образуют силовое поле, близкое к сферически симметричному, поэтому силы притяжения не будут зависеть от относительного положения ионов. В этом проявляется *ненаправленность*.

2. Взаимодействие ионов противоположного знака не приводит к компенсации силовых полей, у них остается способность притягивать ионы противоположного знака по другим направлениям. В этом проявляется *ненасыщаемость*.

Ионные соединения состоят из отдельных молекул только в парообразном состоянии. В твердом (криSTALLическом) состоянии ионные соединения состоят из закономерно расположенных положительных и отрицательных ионов. Молекулы в этом случае отсутствуют. Кристалл в целом представляет гигантскую молекулу, состоящую из таких ионов. Соединения с ионным типом связи – это прочные твердые кристаллы с высокой $t_{\text{пл}}$ среднего качества изоляторы. Расплавы содержат ионы и являются проводниками. Энергия ионной связи высока – до 1000 кДж/моль.

5.6. Межмолекулярное взаимодействие. Агрегатное состояние вещества

Межмолекулярные взаимодействия. Внутримолекулярные взаимодействия обусловлены, как правило, валентными химическими силами. **Межмолекулярные силы** – это силы притяжения иного рода, чем химические. К их основным видам относят *ван-дер-ваальсовы силы* и водородную связь. Существование сил взаимодействия между молекулами впервые постулировал ученый Ван-дер-Ваальс.

Ван-дер-ваальсовы силы имеют электростатическую природу, но относятся к слабым взаимодействиям ($E = 8 - 20$ кДж/моль). Суммарная энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия молекул на 1–2 порядка ниже энергии химических связей. Это взаимодействие проявляется на значительно больших расстояниях, чем химическое, и характеризуется отсутствием насыщаемости и направленности.

Электростатическое взаимодействие молекул подразделяют на *индукционное, ориентационное и дисперсное*.



Индукционное взаимодействие возникает между полярными и неполярными молекулами. Под действием полярной молекулы в неполярной индуцируется диполь, и между диполями осуществляются силы притяжения.

Ориентационное взаимодействие возникает при сближении полярных молекул. Чем полярнее молекула, тем сильнее взаимодействие. При сближении полярные молекулы стремятся ориентироваться так, что по соседству оказываются разноименные полюса. В результате такого расположения между молекулами будут действовать силы электростатического притяжения. Также поскольку диполь-дипольное взаимодействие существенно зависит от температуры, ее рост нарушает ориентацию молекул.

Дисперсионное взаимодействие осуществляется между неполярными молекулами. Вследствие постоянного движения электронов и колебания ядер происходит временное смещение зарядов к одному из атомов с образованием мгновенных микродиполей. При сближении таких молекул ориентация микродиполей становится согласованной, и между ними возникают силы притяжения. Эти силы тем значительнее, чем больше поляризуемость взаимодействующих молекул.

Дисперсионные силы действуют между молекулами независимо от наличия у них зарядов или постоянных дипольных моментов. Относительный вклад остальных типов взаимодействия в межмолекулярное притяжение зависит от физических свойств вещества: дипольного момента, энергии ионизации, поляризуемости, структурных особенностей, молярной массы.

Рассмотренное взаимодействие обуславливает существование жидкостей и молекулярных кристаллов, явление адсорбции газов поверхностями твердых тел, агрегацию, превращение газов в жидкое и твердое состояние.

Водородная связь является особым видом межмолекулярного (иногда внутримолекулярного) взаимодействия.

Водородной называют связь между двумя электроотрицательными элементами, принадлежащими разным молекулам, посредством атома водорода, соединенного с одним из них химической связью



Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным атомом, в значительной степени поляризован. Состояние атома водорода приближается к состоянию иона H^+ , т. е. протона, обладающего уникальными свойствами. Он не имеет электронной оболочки и потому испытывает только притяжение к другим атомам (не отталкивается их электронной оболочкой). К тому же ион H^+ очень мал и может внедряться в электронные оболочки других атомов.

Таким образом, водородная связь имеет электростатический характер. По величине энергии она является промежуточной между ван-дер-ваальсовыми силами и донорно-акцепторным взаимодействием, энергия Н-связи составляет 20–150 кДж/моль.



При нагревании водородная связь разрывается, поэтому она проявляется в основном в конденсированном состоянии, что приводит к ассоциации молекул $(\text{HF})_2$ и $(\text{H}_2\text{O})_n$. Водородная связь играет важную роль в процессах кристаллизации, растворения, в биологических процессах, соединяя цепи нуклеиновых кислот.

Агрегатные состояния вещества. Любое вещество может находиться в зависимости от условий в одном из четырех агрегатных состояний: твердом, жидким, газообразном, плазменном; являющимся следствием соотношения межмолекулярных сил взаимодействия и теплового движения.

Состояние вещества, когда тепловое движение молекул невелико и силы сцепления могут удержать частицы в положении равновесия, называют *твёрдым (кристаллическим)*. Расстояния между частицами кристаллического вещества имеют порядок размера самих частиц. Твердые тела имеют собственную форму, объем, незначительную сжимаемость и механическую прочность.

При плавлении твердые вещества переходят в *жидкости*. Для *жидкого состояния* энергия теплового движения увеличивается, но не настолько, чтобы обусловить беспорядочное движение частиц, однако части молекул отдалены друг от друга на большие расстояния и могут менять положение равновесия.

Твердое и жидкое состояния объединяют общим термином – *конденсированное состояние*.

При более высоких температурах энергия теплового движения превышает силы сцепления между частицами, и жидкое вещество переходит в газообразное состояние. В этом состоянии частицы находятся на расстояниях значительно больших, чем их размеры, силы взаимодействия между ними малы, и они могут свободно перемещаться.

При очень высоких температурах (10^4 К и выше) газ переходит в особое состояние, называемое плазмой. Происходит термическая ионизация – от молекул начинают отрываться электроны. В газовом пространстве при этом будут накапливаться положительно и отрицательно заряженные частицы, в результате газ становится проводником электричества.

При воздействии на плазму магнитного и электрического полей возникает направленное движение молекул и электронов. В этом заключается основное отличие плазменного состояния от газов, хотя плазма подчиняется газовым законам.

Твердое состояние вещества. Твердые вещества могут быть в аморфном и кристаллическом состояниях.

Для *аморфного состояния* характерен близкий порядок, проявляющийся в согласованности расположения соседних частиц на расстояниях, сравнимых с размерами молекул. Аморфное состояние твердого вещества имеет две особенности: его свойства (механические, электрические) не зависят от выбранного направления в веществе (изотропность) и отсутствует определенная точка плавления. Обычно аморфное состояние достигается быстрым охлаждением расплавов кристалличес-



ских веществ, оно свойственно стеклам, янтарю, смолам, простым веществам (C, P, As, S, Se), некоторым оксидам, солям и т. д.

Кристаллическое состояние твердого вещества в отличие от аморфного характеризуется дальним порядком (элемент структуры может повторяться в любом из трех измерений бесконечное число раз), анизотропностью свойств (зависимостью их от направления) и определенной температурой плавления.

Большая часть твердых тел является кристаллическими веществами – металлы, минералы, оксиды, органические соединения и т. д.

Твердые кристаллы – это трехмерные образования, характеризующиеся строгой повторяемостью одного и того же элемента структуры (элементарной ячейки) во всех направлениях.

Элементарная ячейка является наименьшей частью кристалла, которой присущи все свойства его симметрии. Частицами, из которых построены элементарные ячейки, могут быть атомы, молекулы, ионы и атомы металлов, связанные между собой металлической связью. Они располагаются в кристаллах в определенном порядке, образуя *кристаллическую решетку*.

Различают следующие типы кристаллических решеток: *атомные, молекулярные, ионные и металлические*.

Атомные кристаллы состоят из нейтральных атомов, объединенных вместе ковалентными химическими связями. Поскольку ковалентная связь имеет пространственную направленность и ей присуща насыщаемость, то число образуемых частицами кристалла связей ограничено, а их направление определено. В решетке алмаза каждый атом углерода связан с четырьмя другими, ориентированными по вершинам тетраэдра.

Атомный кристалл следует рассматривать как одну гигантскую молекулу, так как в его структуре невозможно выделить обособленные молекулы.

Атомные кристаллы, как правило, плохие проводники тепла и электричества. Их отличают химическая инертность, высокая твердость, тугоплавкость.

Атомные решетки образуют алмаз, кремний, карбиды, силициды, бариды, нитриды, некоторые оксиды и сульфиды.

Молекулярные кристаллы состоят из геометрически обособленных молекул, связанных межмолекулярными силами. В большинстве случаев они обладают низкими температурами плавления и кипения, значительной летучестью, небольшой твердостью. Это типичные диэлектрики, иногда полупроводники.

Молекулярные кристаллы образуют все газы (H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , и др.), органические, металлоорганические соединения и некоторые бинарные соединения (H_2O , HCl).

Ионные кристаллы образованы противоположно заряженными ионами, объединенными ионной химической связью. Вследствие ненасыщаемости и ненаправленности ионной связи в ионном кристалле нельзя выделить группу ионов, которая была бы неравноценна другим, и которую можно было бы отождествить с молекулами. Поэтому каждый ионный кристалл следует рассматривать как одну гигантскую молекулу.



Ионные кристаллы характеризуются большой твердостью, малой летучестью, высокими температурами плавления, слабой деформируемостью. Твердые ионные кристаллы – диэлектрики, в расплавленном состоянии обладают ионной проводимостью.

Ионную кристаллическую решетку имеют галогениды s-металлов (NaCl , CsCl , LiF , KBr и др.).

Контрольные вопросы и упражнения

1. Укажите, у каких из молекул химические связи имеют полярный характер: F_2 , CO , N_2 , HBr , Br_2 .
2. Опишите форму молекулы CH_4 с точки зрения МВС.
3. Укажите тип гибридизации и форму молекулы IF_7 .
4. Опишите с позиций МВС молекулы NOF , COBr_2 , ионы SiO_3^{2-} , PtCl_6^{2-} .
5. Используя диаграммы энергетических уровней MO, определите кратность (порядок) связей H_2 , H_2^+ , He_2 , He_2^+ , O_2 , O_2^+ , O_2^{2-} .
6. Объясните, почему вода – жидкость, а H_2S – газ?
7. Молекулы O_2 и NO имеют четное число электронов. Молекула NO парамагнитна. Каковы магнитные свойства молекулы O_2 ?
8. Почему отрыв одного электрона от молекулы CO приводит к ослаблению связи, а от молекулы NO – к ее упрочнению?
9. Используя диаграммы энергетических уровней кислорода, объясните существование O_2^+ и O_2^- , ход изменения межатомных расстояний их устойчивость относительно O_2 .



РАЗДЕЛ 4. РАСТВОРЫ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Тема 6. Растворы и их свойства

Растворы являются важнейшей частью живой и неживой природы и играют значительную роль в науке и технике. Большое количество промышленных процессов (флотационных, металлургических) протекают в растворах. Так, водные растворы участвуют в процессах получения полупроводников, металлов, солей, очистки веществ. Неводные растворы применяют для обезжиривания и удаления всех органических загрязнений с поверхности полупроводников, металлов перед их травлением и перед нанесением покрытий.

Все растворы относят к дисперсным системам (от лат. *dispergare* – рассеивать, раздроблять).

6.1. Дисперсные системы

Дисперсные системы – гетерогенные системы из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Обычно одна из фаз образует непрерывную дисперсионную среду, в объеме которой распределена дисперсная фаза (или несколько дисперсных фаз) в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков.

Дисперсная фаза характеризуется дисперсностью ($\mathcal{D} = 1/d$), которую обычно выражают через поперечный размер частиц (d). Чем мельче частицы дисперсной фазы, тем выше дисперсность.

По *степени дисперсности* дисперсные системы условно разделяют на *грубодисперсные* ($d > 10^{-3}$ см) и *высокодисперсные* ($10^{-7} < d < 10^{-8}$ см) (рис.6.1).

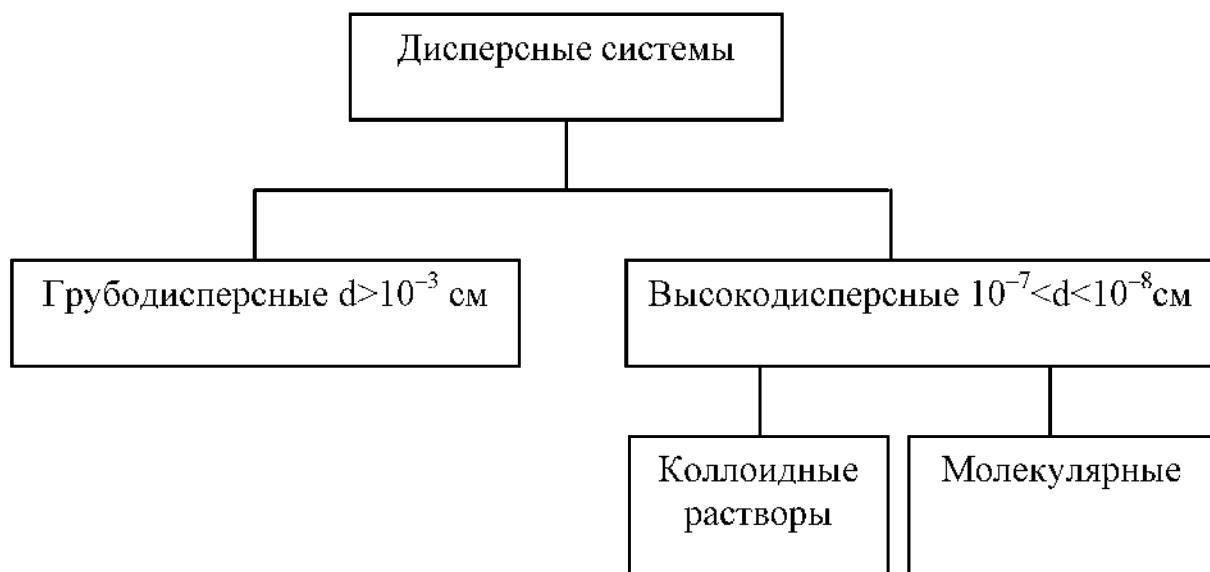


Рис. 6.1. Классификация дисперсных систем от размера частиц



В грубодисперсных системах размер частиц велик по сравнению с молекулами, т. е это неустойчивые системы, которые со временем разделяются на дисперсную фазу и дисперсионную среду. Они обычно бывают в виде *сусpenзий* или *взвесей* – твердые частицы в жидкости, либо в виде *эмульсий* – жидкие частицы одного вещества раздроблены в другом жидким веществе. Типичной эмульсией является молоко, в котором маленькие шарики масла плавают в жидкости. Суспензии получаются, например, при взбалтывании глины в воде. В этом случае твердые частицы со временем оседают на дно сосуда.

Многообразие дисперсных систем обусловлено тем, что образующие их фазы могут находиться в любом из трёх агрегатных состояний (Ж, Г, Т).

Дисперсные системы с газообразной дисперсной средой называют *аэрозолями*, примером которых являются *туманы, пыль и дым*.

Пены – это дисперсия газа в жидкости, причем в пенах жидкость вырождается до тонких плёнок, разделяющих отдельные пузырьки газа.

Наибольшее значение в химии имеют дисперсные системы, в которых средой являются жидкости. *Коллоидные растворы* – это высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсной фазы состоят из сотен, иногда и тысяч элементарных частиц (молекул, ионов). Их называют *золами*, часто *лиозолями*, чтобы подчеркнуть, что дисперсной средой является жидкость. Если дисперсной средой является вода, то такие золы называют *гидрозолями*, а если органическая жидкость – *органозолями*.

В отличие от коллоидного молекулярный или *истинный раствор* (далее просто раствор) – это гомогенная (однородная) система, в которой размер частиц растворенного вещества соизмерим с размерами молекул или ионов (10^{-7} – 10^{-8} см).

Раствором называют однофазную многокомпонентную систему переменного состава, состоящую из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия.

Понятия «растворитель» и «растворенное вещество» (компонент) довольно условны. Обычно *растворителем* считают тот компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора или который находится в большем количестве.

По *агрегатному состоянию* растворы бывают газообразные (воздух), жидкые (морская вода), твердые (сплавы различных металлов).

На практике чаще применяются жидкые растворы, состоящие из растворителя (жидкости) и растворённых веществ (газообразных, жидких, твердых). Жидкие растворы делят на водные, если растворителем является вода, и неводные (бензол, спирт, эфир и т. д.).

В дальнейшем мы рассмотрим свойства истинных жидких растворов, в которых растворителем является вода.



6.2. Закономерности образования растворов

Для растворов характерны, с одной стороны, такие свойства, как однородность состава, наличие тепловых эффектов и изменение объема при растворении, что приближает их к *химическим соединениям*. С другой, непостоянство состава в некотором интервале концентраций, температур и давлений, легкость разделения на составные части приближает их к *механическим смесям*. Значит, растворы занимают промежуточное положение между смесями и химическими соединениями.

Исследование растворов различными методами позволило установить наличие во многих из них *сольватов* или *гидратов* (водные растворы), представляющих собой относительно непрочные соединения частиц растворенного вещества и растворителя. Процесс образования таких комплексов называется соответственно *сольватацией* или *гидратацией*. Образование гидратов иногда настолько изменяет свойства растворимого вещества, что это может быть обнаружено прямым наблюдением. Например, безводный CuSO_4 бесцветен, а водный раствор этой соли имеет синюю окраску.

Известно, что образование гидратов протекает за счет сил межмолекулярного, ион-дипольного взаимодействия, а также сил специфического взаимодействия (донорно-акцепторной и водородной связи) и сопровождается энергетическими эффектами ($\Delta H < 0$). Зачастую из растворов выкристаллизовываются не чистые соли, а их соединения с водой, называемые *кристаллогидратами*, например, $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$.

Энергетический эффект растворения. С термодинамической точки зрения, вещество может растворяться в любом растворителе самопроизвольно в постоянном объеме и при постоянной температуре, если энергия Гиббса системы уменьшается. Движущими силами образования растворов являются изменения значений *энтропии* в системе и *энталпии*.

Растворение кристаллов практически всегда приводит к возрастанию энтропии ($\Delta S > 0$). Вклад энтропийного фактора особенно значителен при увеличении температуры. Растворение же газов в жидкости приводит всегда к уменьшению энтропии ($\Delta S < 0$), влияние которой на изменение ΔG становится минимальным при низких температурах.

В процессе растворения энталпия (H) системы может увеличиваться или уменьшаться. Если пренебречь изменением объема, происходящим при растворении веществ, тогда $\Delta H_{\text{раст}}$ будет представлять собой разность между энергией затраченной на разрушение исходной структуры вещества ($H_{\text{крост}}$), и энергией, выделяющейся в процессе сольватации или гидратации ($H_{\text{сольв}}$):

$$\Delta H_{\text{раст}} = \Delta H_{\text{крост}} + \Delta H_{\text{сольв}}$$

Энталпия растворения вещества называется количество теплоты, поглощенной (или выделенной) при растворении одного моля вещества в определенном количестве воды, достаточном для получения раствора.



Растворение ионных веществ в воде сопровождается поглощением тепла ($\Delta H_{\text{раст}} > 0$), что объясняется затратой значительного количества энергии на разрушение ионной кристаллической решетки твердого вещества, которое не полностью компенсируется энергией, выделяющейся при гидратации или сольватации ($|\Delta H_{\text{крист}}| > |\Delta H_{\text{сольв}}|$). Поэтому нагревание вызывает увеличение растворимости веществ, например, таких как KCl , NaNO_3 , NH_4NO_3 .

Если энергия разрушения кристаллической решетки меньше энергии гидратации растворённого вещества ($|\Delta H_{\text{крист}}| < |\Delta H_{\text{сольв}}|$), то растворение идёт с выделением теплоты ($\Delta H_{\text{раст}} < 0$). Например, растворение NaOH , KOH , H_2SO_4 , гипса, гашеной извести – экзотермический процесс, для которого с повышением температуры растворимость уменьшается.

Энталпия растворения газов, очевидно, определяется энталпией сольватации ($\Delta H_{\text{раст}} < 0$), так как не нужно затрачивать энергию на разрушение структуры газа, которой не существует. Поэтому растворение газов всегда является экзотермическим процессом, а растворимость газов с повышением температуры уменьшается.

6.3. Растворимость веществ

Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. При внесении растворяемого вещества в растворитель раствор *ненасыщен*, поэтому процесс растворения идет самопроизвольно ($\Delta G < 0$). Раствор, содержащий максимально возможное количество растворенного вещества при данных условиях, становится *насыщенным*. Данный раствор находится в равновесии с растворенным веществом ($\Delta G = 0$) и дальнейшее его растворение при данной температуре не происходит.

Мерой растворимости вещества при данных условиях служит содержание его в насыщенном растворе. Растворимость в воде различных веществ приводится в справочниках в граммах соли, приходящихся на 100 г воды.

В некоторых условиях возможно образование неравновесной системы – *пересыщенного* раствора, в нем содержится растворенное вещество в количестве, превышающем растворимость. Причина его образования – кинетические затруднения кристаллизации. Такая система очень неустойчива: сотрясение сосуда, внесение в раствор кристаллика соли или даже инертного соединения вызывает выпадение в осадок избытка растворенного вещества.

По растворимости в воде все вещества делятся на три группы:

- хорошо растворимые – в 100 г воды растворяется более 10 г вещества (сахар, медный купорос, спирт);
- малорастворимые – растворяется менее 1 г вещества (LiF);
- практически не растворимые – в раствор переходит менее 0,01 г (BaCrO_4 , FeS_2).

Необходимо отметить, что абсолютно нерастворимых веществ нет. Растворимость веществ зависит от их природы и свойств растворителя, давления, температуры, от присутствия посторонних веществ.

Влияние условий на растворимость. Зависимость растворимости от *природы веществ* хорошо подчиняется правилу «подобное растворя-



ется в подобном». Обычно вещества, состоящие из полярных молекул, и вещества с ионным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях (вода, спирты, жидкий аммиак), а неполярные вещества – в неполярных растворителях (бензол, сероуглерод).

Например, бензол (неполярные молекулы) хорошо растворим в этаноле, ацетоне, хлороформе, т. е. веществах с неполярными связями, но плохо растворим в воде (бензол в воде 0,073 % по массе (25 °C), вода в бензole – 0,05% (26 °C)).

Спирты, альдегиды хорошо растворяются в воде за счет образования более прочных водородных связей с молекулами воды. Например, этиловый спирт с водой смешиваются в любых соотношениях (*неограниченная растворимость*).

Наиболее общим является случай *ограниченной взаимной растворимости*, что характерно, например, для системы вода–эфир. Так, при добавлении эфира к воде, образуются два слоя: верхний – эфирный (98,2 % эфира) и нижний – водный (6,5 % эфира).

Растворимость веществ в системе, состоящей из двух несмешивающихся жидкостей, подчиняется закону *распределения*:

вещество, способное растворяться в двух несмешивающихся растворителях, распределяется между ними так, что отношение его концентраций в этих растворителях при постоянной температуре остаётся постоянным независимо от общего количества растворённого вещества

$$\frac{C_1}{C_2} = K,$$

где C_1 и C_2 – концентрации растворённого вещества в первом и втором растворителях; K – так называемый *коэффициент распределения*.

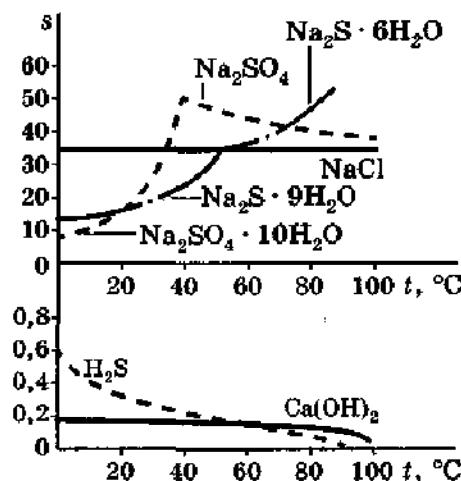


Рис. 6.2. Кривые растворимости некоторых веществ



Температура. Зависимость растворимости от температуры наглядно иллюстрируют кривыми растворимости ([рис. 6.2](#)). Процесс растворения большинства веществ с повышением температуры увеличивается.

Изменение растворимости при этом происходит неравномерно и у каждого вещества по-разному. Растворимость поваренной соли (NaCl) лишь незначительно изменяется по мере повышения температуры, о чем свидетельствует почти горизонтальная кривая ее растворимости. Кривая растворимости Na_2SO_4 имеет сложный вид, а растворимость гашеной извести (гидроксид кальция) в воде с повышением температуры уменьшается.

Давление. Зависимость растворимости газов в жидкости от давления подчиняется **закону Генри**:

растворимость газа прямо пропорциональна его давлению над жидкостью:

$$C = K \cdot P_X,$$

где C – молярная концентрация газа в насыщенном растворе, моль/л; K – постоянная Генри для газов, моль·л⁻¹·Па⁻¹; P_X – давление газа X над раствором, Па.

Применим закон Генри для газов, растворимость которых невелика и которые не вступают в химическое взаимодействие с растворителем.

6.4. Способы выражения состава растворов

Состав раствора количественно принято выражать через безразмерные относительные величины – доли (массовую, объемную молярную) и размерные величины – концентрации. Концентрация показывает отношение массы или количества растворенного вещества к единице объема раствора.

Массовая доля – (ω) – это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega = \frac{m_x}{m_{p-pa}} \cdot 100 \%,$$

где m_x – масса растворенного вещества, m_{p-pa} – масса раствора.

Молярная концентрация (M) определяется числом молей вещества в 1 л раствора:

$$C = \frac{m}{M \cdot V}, \text{моль/л},$$

где m – масса растворенного вещества (г); M – молярная масса растворенного вещества (г/моль); V – объем раствора (л).

Обычно молярность обозначается M после численного значения молярности. Так, запись $2M \text{ H}_2\text{SO}_4$ означает раствор, в каждом литре которого



содержится 2 моля серной кислоты, т. е. $C = 2$ моль/л. На практике чаще используются растворы следующей молярности: 1 М – одномолярный; 0,1 М – децимолярный; 0,01 М – сантимолярный; 0,001 М – миллимолярный.

Для определения молярной концентрации эквивалентов необходимо ввести ряд понятий.

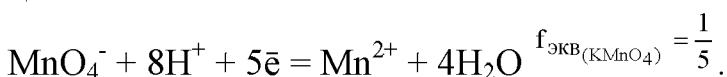
Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества X , которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной реакции окисления-восстановления – одному электрону.

Под условной частицей понимают часть молекулы или иона.

Для установления эквивалента вводится понятие фактора эквивалентности ($f_{\text{экв}(X)}$), который зависит от стехиометрии реакции.

Фактор эквивалентности – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной реакции окисления-восстановления.

Например, в реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$, факторы эквивалентности будут равны: $f_{\text{экв}(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = 1$, $f_{\text{экв}(\text{HCl})} = 1$, а в полуреакции



Молярной массой эквивалента вещества X называют массу одного моля эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X :

$$M(f_{\text{экв}X} \cdot M(X)) = f_{\text{экв}(X)} * M(X).$$

Например, в реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

$$f_{\text{экв}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1}{3}; \quad M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}; \quad M\left(\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{98}{3} = 32,7 \text{ г/моль.}$$

Молярная концентрация эквивалентов – это отношение количества эквивалентов вещества к объему раствора

$$C(f_{\text{экв}(X)} \cdot X) = \frac{n(f_{\text{экв}(X)} \cdot X)}{V},$$

где $n(f_{\text{экв}(X)} \cdot X)$ – количество эквивалентов вещества X , которое выражается через массу вещества (m) и молярную массу эквивалента:



$$n \left(f_{\text{экв.}(X)} \cdot X \right) = \frac{m(X)}{M \left(f_{\text{экв.}(X)} \cdot M(X) \right)}$$

На практике чаще используются растворы, в которых после численного значения молярной концентрации эквивалентов ставится буква n или N . Так, запись $2n$. H_2SO_4 означает раствор, в каждом литре которого содержится 2 моля эквивалентов серной кислоты, т. е. $C_{\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)} = 2$ моль/л.

Моляльность раствора – число молей вещества в 1000 г растворителя

$$C_m = \frac{m_1}{M \cdot m_2}, \text{ моль/кг},$$

где m_2 – масса растворителя, m_1 – масса растворенного вещества.

Мольная доля растворенного вещества – безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества к общему количеству веществ в растворе:

$$X_B = \frac{n_B}{N + n_B},$$

где n_B – число молей растворенного вещества, N – число молей растворителя.

При решении многих задач полезны переходы из одной концентрации в другую. Например, молярная концентрация и массовая доля связаны следующими выражениями:

$$C = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M_x}, \quad \omega = \frac{C \cdot M}{10 \cdot \rho},$$

где ω – массовая доля растворенного вещества, %; $\rho = \frac{m}{1000V}$ – плотность раствора, г/мл.

6.5. Общие свойства растворов

Общими являются свойства растворов, которые зависят от концентрации растворенных частиц, но не зависят от их природы. Их называют **коллигативными**.

К этим свойствам относятся: 1) понижение давления пара над раствором; 2) понижение температуры замерзания; 3) повышение температуры кипения; 4) осмотическое давление. Коллигативные свойства наиболее четко проявляются в идеальных растворах, между составными частями которых отсутствует химическое взаимодействие. К идеальным растворам по свойствам приближаются лишь очень разбавленные растворы незелектролитов, при образовании которых $\Delta H \approx 0$ и $\Delta V \approx 0$.



Неэлектролитами называют вещества, в растворах которых не содержатся в заметной концентрации ионы.

К ним относят многие органические соединения, например спирты, альдегиды, углеводы. Рассмотрим эти свойства.

6.5.1. Давление пара над раствором

Давление насыщенного пара вещества (иногда слово «насыщенно-го» опускают) определяет состояние равновесия ($\Delta G = 0$) в процессах испарения и конденсации, сублимации и десублимации:



Представим себе, что в равновесную систему жидкость – пар введено нелетучее вещество. При образовании раствора, концентрация растворителя уменьшится за счет протекания процессов сольватации, и переход молекул растворителя в пар будет затруднен. Согласно принципу Ле Шателье начинает протекать процесс, стремящийся ослабить это воздействие, т. е. конденсация. Это означает снижение давление пара. Таким образом, давление пара над раствором (p_1) меньше, чем над чистым растворителем (p_1^0).

В 1887 году опытным путем французский ученый Рауль установил:

относительное понижение давления насыщенного пара раствора равно мольной доле растворенного вещества.

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \text{ или } \frac{\Delta P}{P_0} = X_2,$$

где P_1^0 – давление насыщенного пара растворителя, P_1 – давление насыщенного пара раствора, ΔP – показывает величину понижения давления пара, –– мольная доля растворенного вещества.

Это уравнение является аналитическим выражением Первого Рауля. Из данного уравнения видно, что с увеличением концентрации неэлектролита давление пара раствора уменьшается.

В прямой зависимости от давления насыщенного пара раствора нелетучего вещества находится температура кипения раствора.

6.5.2. Температура кипения и кристаллизации растворов

Температурой кипения жидкости является температура, при которой давление ее паров становится равным внешнему давлению (так, при 101 кПа температура кипения воды равна 100 °C, бензола 80 °C).

Понижение давления пара над растворителем в результате растворения в нем вещества означает необходимость повышения температуры раствора для восстановления нарушенного равновесия жидкость – пар.



Тогда давление раствора будет доведено до первоначального (например, атмосферного). Таким образом, температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя.

Аналогично, с понижением давления пара над раствором связана более низкая температура кристаллизации последнего по сравнению с чистым растворителем. *Температура кристаллизации* (затвердевания) – это та температура, при которой находятся в равновесии твердая и жидккая фазы данного вещества; при этой температуре давление пара над твердой и жидкой фазами должны быть одинаковы. Так, лед и вода могут неограниченно долго существовать вместе при 0°C именно потому, что при этой температуре давление пара надо льдом (613 кПа) равно давлению пара над водой. Если взять какой-нибудь водный раствор и внести в него лед, то он начнет таять, так как давление пара над раствором ниже. Равновесие между раствором и льдом может наступить тогда, когда давление пара надо льдом и над раствором станут одинаковыми, что возможно при более низкой температуре. Таким образом, раствор будет кристаллизоваться при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

Количественно эти закономерности выражаются следующими зависимостями

Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации разбавленных растворов пропорционально их концентрации и не зависит от природы растворенного вещества:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m, \quad \Delta t_{\text{крис}} = K \cdot C_m,$$

где E – эбулиоскопическая и K – криоскопическая постоянные растворителя, C_m – молярная концентрация раствора.

Константы (E и K) не зависят от природы растворенного вещества, а характеризуют лишь растворитель, их величины для различных растворителей приводятся в таблицах. Так, $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52^{\circ}$ и $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86^{\circ}$. Это означает, что одномолярные растворы неэлектролита будут кипеть при $100,52^{\circ}\text{C}$, а кристаллизоваться при температуре $-1,86^{\circ}\text{C}$.

*Метод определения понижения температур кристаллизации растворов называется **криоскопией**, а метод определения повышения температур кипения растворов – **эбулиоскопией**.*

6.5.3. Осмотическое давление

Осмосом называется самопроизвольный перенос вещества через полу-проницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации или чистый растворитель и раствор.

Например, при контакте раствора с растворителем, молекулы растворителя могут перемещаться через перегородку в обоих направлениях ([рис.6.3](#)). Через некоторое время слой раствора начнет увеличиваться в объеме



ме за счет разбавления его растворителем, так как число молекул растворителя, перешедших через перегородку в раствор, будет больше, чем в обратном направлении. В результате осмоса уровень жидкости будет подниматься до тех пор, пока гидростатическое давление этого столба жидкости высотой h не воспрепятствует полностью переходу молекул растворителя в раствор.

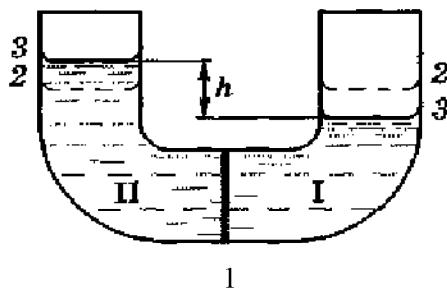


Рис. 6.3. Схема возникновения осмоса:

- 1 – полупроницаемая перегородка;
- 2 – начальный уровень растворов I и II ($C_{II} > C_I$);
- 3 – равновесный уровень растворов

После этого осмос прекратится.

Давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы осмос прекратился, называют **осмотическим** (π).

При малых концентрациях растворенного вещества, т. е. в условиях близких к идеальным растворам, осмотическое давление определяется уравнением Вант–Гоффа

$$P_{osm} = C \cdot R \cdot T.$$

Оsmos играет важную роль в протекании природных процессов, в которых роль полупроницаемой перегородки играют ткани животных и растительных клеток. В технике используется *обратный осмос*, происходящий при приложении к раствору давления, превышающее осмотическое. Тогда через полупроницаемую перегородку «выдавливается» чистый растворитель. Данный процесс применяется для очистки сточных вод и опреснения морской воды.

Все приведенные выше законы, как уже подчеркивалось, справедливы только для разбавленных растворов неэлектролитов. Однако их можно использовать и для растворов электролитов, введя поправку на неидеальность. Эта поправка называется *изотоническим коэффициентом* (i) и равна отношению реально наблюдаемой (оп.) величины того или иного свойства к рассчитанной (теор.) при условии идеальности раствора:

$$\frac{P_{(osm.)on.}}{P_{(osm.)teor.}} = \frac{\Delta P_{(n.n.)on.}}{\Delta P_{(n.n.)teor.}} = \frac{\Delta t_{(кип.)on.}}{\Delta t_{(кип.)teor.}} = \frac{\Delta t_{(крис.)on.}}{\Delta t_{(крис.)teor.}} = i.$$

Это отклонение может быть вызвано как взаимодействием частиц в растворе, так и распадом растворенного вещества на ионы. Для многих растворов $i > 1$, что является прямым доказательством электролитической дис-

социации. Следовательно, изотонический коэффициент показывает, во сколько раз увеличилось общее число частиц в растворе в результате частичного или полного распада на ионы.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Охарактеризуйте свойства дисперсных систем. Приведите примеры.
2. Объясните зависимость энталпии растворения веществ от природы вещества.
3. Какие факторы влияют на растворимость веществ?
4. Назовите наиболее распространенные способы выражения концентрации растворов.
5. Дайте определение способа, который называется «массовая доля растворенного вещества» и приведите примеры.
6. В чем отличие молярной концентрации и молярной концентрации эквивалентов?
7. Объясните отличие электролитов от неэлектролитов. Приведите примеры веществ.
8. Какие свойства растворов называются коллигативными? От чего они зависят?
9. Объясните сущность законов Рауля.
10. Объясните сущность закона Вант – Гоффа.
11. Объясните явление осмоса.
12. Как можно использовать законы неэлектролитов для реальных растворов?
13. Объясните физический смысл изотонического коэффициента.

Тема 7. Ионные равновесия в растворах электролитов

В отличие от металлов носителями заряда в водных растворах электролитов являются ионы. В связи с этим металлы называют проводниками I рода, электролиты – проводниками II рода.

Поведение электролитов в растворе объясняется с позиций теории электролитической диссоциации (теория Аррениуса, 1887 год)

7.1. Теория электрической диссоциации

Частичный или полный распад растворенного вещества на ионы в результате взаимодействия с растворителем называют *электролитической диссоциацией* (теория С. Аррениуса).

Диссоциация солей с ионной связью. При взаимодействии хлорида калия с водой происходит разрушение кристаллической решетки соли под действием молекул воды и гидратация ионов:





Или

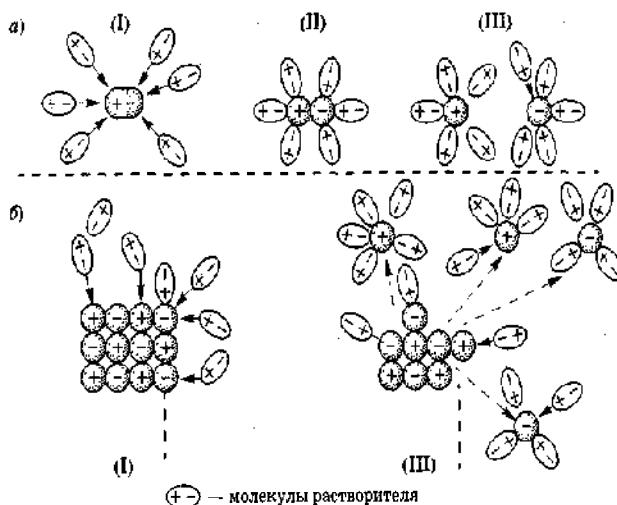
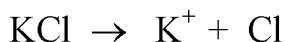
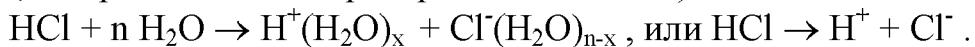


Рис 7.1. Этапы электролитической диссоциации полярных молекул

- а) и ионных кристаллов
 б) I – сольватация; II – ионизация;
 III – диссоциация

Диссоциация полярных молекул. При растворении хлороводорода в воде происходит его полная ионизация (рис. 7.1). Распад молекулы HCl на ионы H^+ и Cl^- сопровождается гидратацией (взаимодействием с молекулами воды, с образованием гидратированных ионов)



Различные электролиты диссоциируют на ионы в различной степени. Полнота распада характеризуется степенью диссоциации.

7.1.1. Степень диссоциации

Степенью диссоциации (α) называют отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n_i) к общему числу молекул растворенного вещества (N_i) в растворе:

$$\alpha = \frac{n_i}{N_i}, \quad (7.1.)$$

Как следует из выражения (7.1), степень диссоциации может изменяться от 0 до 1 – от отсутствия диссоциации до полной диссоциации. Ее выражают в долях единицы, либо в процентах.

Степень диссоциации определяют экспериментальным путем по измерению коллигативных свойств раствора. Рассчитывается изотонический ко-

эффект, который связан с диссоциацией электролита. Если молекула электролита распадается на n ионов, то при общей концентрации C количество частиц в растворе будет равно $(1-\alpha)C + n\alpha C$, а изотонический коэффициент можно определить, разделив эту величину на C . Отсюда

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

для растворов электролитов $i \rightarrow n$, $\alpha \rightarrow 1$; а для растворов неэлектролитов $i \approx 1$; $\alpha \approx 0$.

В зависимости от величины степени диссоциации различают сильные и слабые электролиты. Слабыми считаются электролиты, которые в 0,1 М растворе имеют $\alpha < 3\%$. Если степень диссоциации в 0,1 М растворе превышает 30 %, то такой электролит называют сильным.

К сильным электролитам относятся почти все соли; гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов: от LiOH к CsOH, от Ca(OH)₂ к Ba(OH)₂; некоторые кислоты: HCl, HBr, HJ, H₂SO₄, HNO₃, HClO₃, HClO₄.

К слабым электролитам относятся большинство кислот: HF, H₂S, HCN, H₂SO₃, HNO₂, H₂CO₃, H₃PO₄, H₃PO₃, H₂SiO₃, CH₃COOH и оснований: Mg(OH)₂, Be(OH)₂ (NH₄OH), а также некоторые соли тяжелых металлов (HgCl₂, CdJ₂, Fe(CNS)₃) и вода.

Степень диссоциации зависит не только от природы растворенного вещества и природы растворителя, но в значительной степени от температуры, концентрации и наличия одноименного иона. Так, например, при добавлении в раствор уксусной кислоты ацетат-ионов (CH₃COO⁻) положение равновесия

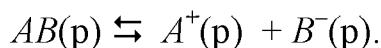


в соответствии с принципом Ле Шателье, смещается в сторону образования недиссоциированных молекул CH₃COOH, и степень диссоциации электролита уменьшается.

Способность слабого электролита диссоциировать на ионы независимо от его концентрации в растворе можно характеризовать константой равновесия этого процесса.

7.1.2. Константа диссоциации

Поскольку процесс диссоциации обратим, в растворе устанавливается равновесие



Его характеризуют константой равновесия, называемой в данном случае *константой диссоциации* K_D

$$K_D = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}}, \quad (7.2)$$



где a – активность ионов в растворе, для слабых электролитов их можно приравнять к равновесным концентрациям, что и будет для простоты сделано далее.

Как видно из уравнения (7.2), чем больше недиссоциированных молекул, тем меньше величина константы диссоциации. Таким образом

| *чем меньше значение K_d , тем слабее диссоциирует электролит на ионы и тем устойчивее его молекула.*

Для расчетов, связанных с диссоциацией кислот, удобно пользоваться не константой K_d , а так называемым *показателем константы диссоциации* pK , который определяется соотношением $pK = -\lg K$. Очевидно, что с возрастанием K_d , (с увеличением силы кислоты), значение pK уменьшается, следовательно, чем больше pK , тем слабее кислота.

С повышением температуры константа диссоциации обычно уменьшается, что в соответствии с принципом Ле Шателье свидетельствует о том, что процесс диссоциации является экзотермическим, т. е. суммарная теплота гидратации ионов выше энергии внутримолекулярных связей.

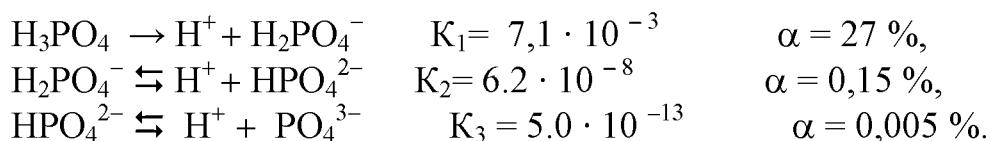
7. 2. Растворы слабых электролитов

При растворении *слабого* электролита в растворе устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Поэтому в уравнениях диссоциации слабого электролита ставится знак обратимости (\rightleftharpoons).

Например:



Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато, и каждая из стадий характеризуется своей константой диссоциации. Например:



Как видно, константа диссоциации по первой ступени больше последующих констант $K_1 > K_2 > K_3$. Константа диссоциации суммарного процесса равна произведению констант диссоциации по всем ступеням: $K_d = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 2,2 \cdot 10^{-22}$.

Амфотерные электролиты диссоциируют в водном растворе по типу кислоты и по типу основания, например:



К ним относят: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и т. д.



7.2.1. Диссоциация воды

Чистая вода почти не проводит электрический ток и является очень слабым электролитом. Равновесие в воде: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ характеризуется константой диссоциации:

$$K_{\text{д}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}. \quad (7.3)$$

Подставив в это выражение соответствующие значения (при $t = 22^\circ\text{C}$ $K_{\text{д}} = 1,8 \times 10^{-16}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56$ молей), получим следующее выражение для константы равновесия:

$$K = K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}. \quad (7.4)$$

Произведение равновесных концентраций ионов H^+ и OH^- называется *ионным произведением воды*, обозначается K_w .

Прологарифмировав выражение (7.4) и принимая за *водородный* показатель $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ и *гидроксильный* показатель $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$, получим следующее выражение:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w \cong 14.$$

где $\text{p}K_w = -\lg K_w$.

На основании величины K_w определяется шкала pH:

нейтральный раствор $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ $\text{pH} = 7$ $\text{pOH} = 7$,

кислый раствор $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ $\text{pH} < 7$ $\text{pOH} > 7$,

щелочной раствор $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ $[\text{pH} > 7]$ $\text{pOH} < 7$.

Определение pH раствора может быть произведено с помощью специального прибора – pH-метра или специальных веществ, называемых кислотно-основными индикаторами.

называют вещества, меняющие свою окраску в определенной области значений pH раствора.

Это обычно слабые органические кислоты или основания, молекулы и ионы которых имеют разную окраску. В практической деятельности используются наиболее *универсальные индикаторы*, при добавлении нескольких капель которых в раствор происходит изменение окраски в широком диапазоне pH. К ним относят лакмус, фенолфталеин, метилоранж ([табл. 7.1](#)).



Таблица 7.1

**Изменение окраски кислотно-основных индикаторов
в зависимости от pH раствора**

Название	Окраска индикатора в среде	
	кислая	щелочная
Лакмус	красный	синий
Фенолфталеин	бесцветный	малиновый
Метилоранж	розовый	желтый

Для более точного определения значения pH растворов используют сложную смесь нескольких индикаторов, нанесенную на фильтровальную бумагу (так называемый "Универсальный индикатор Кольтгоффа").

7.2.2. Связь константы со степенью диссоциации

Рассмотрим процесс диссоциации водного раствора уксусной кислоты



Данное равновесие характеризуется константой

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (7.5)$$

Если обозначить исходную концентрацию кислоты за C , тогда концентрация продиссоциированных частиц (H^+ , CH_3COO^-) будет равна $\alpha \cdot C$, а концентрация кислоты, оставшейся в недиссоциированной форме, будет определяться как $C - \alpha \cdot C = (1 - \alpha)C$. Подставим эти обозначения в выражение (7.5), и, приняв $\alpha \ll 1$, получим следующее выражение:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \text{ или } K_{\text{д}} = \alpha^2 \cdot C, \text{ откуда}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Это соотношение является математическим выражением закона разбавления, установленного В. Оствальдом (1888): *при разбавлении раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается*.

7.3. Растворы сильных электролитов

Сильный электролит полностью диссоциирует на ионы не только в разбавленных растворах, но и в растворах значительной концентрации, по-



этому в уравнении диссоциации сильных электролитов можно поставить знак необратимости:



$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{HCl}}} = 1.$$

а степень диссоциации равна 1:

Соли диссоциируют на катион и кислотный остаток:



Однако экспериментальное значение степени диссоциации сильных электролитов, определенное по электропроводности или с помощью коллигативных свойств их достаточно концентрированных растворов, **меньше единицы**, хотя отсутствие нераспавшихся молекул доказывается спектральным методом (полосы поглощения в спектре, характерные для молекул, не получены даже для очень концентрированных растворов сильных электролитов). Кажущееся противоречие объясняется тем, что вследствие высокой концентрации ионов в растворах сильных электролитов увеличивается их взаимодействие. Катионы и анионы, испытывающие взаимное притяжение, образуют длительно существующие ионные пары, так называемые ионные двойники и тройники, основное отличие которых от молекул заключается в большей длине связи и наличии взаимодействующих с ионной парой молекул растворителя, например, $\text{H}^+\text{-H}_2\text{O}\text{-Cl}^-$. Коротко их записывают H^+Cl^- , в отличие от молекул HCl . Для сильных электролитов используют понятие **кажущейся** степени диссоциации ($\alpha_{\text{каж}} < \alpha_{\text{ист}}$), подчеркивая, что диссоциация всё же прошла полностью.

Учет ионных взаимодействий в растворе сильного электролита осуществляется заменой концентраций на **эффективную (кажущуюся) концентрацию или активность** (a):

$$a = f \cdot C,$$

где f – коэффициент активности – мера различия идеального и реального растворов, т. е. взаимодействия ионов.

Коэффициент активности зависит от *ионной силы* раствора, которая учитывает концентрацию всех ионов в растворе. Согласно теории разбавленных растворов сильных электролитов Дебая – Хюккеля

$$\lg f = -0,5Z^2 \cdot \sqrt{\mu}, \quad \mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2,$$

где C_i – молярная концентрация иона, Z_i – заряд соответствующего иона.



Так, например, для 0,01М раствора NaCl ионная сила раствора равна 0,01, коэффициент активности $f = 0,89$, а в 0,1М растворе – $f = 0,69$. Следовательно, чем разбавленнее раствор, тем слабее межионное взаимодействие, тем ближе значение коэффициента активности f к единице, т. е. в сильно разбавленных растворах $C \rightarrow 0$, $f \rightarrow 1$, $a \rightarrow C$.

7.4. Кислотно-основные равновесия

Множество реакций, протекающих без изменения степеней окисления элементов, относятся к кислотно-основным равновесиям. Их можно классифицировать по-разному в зависимости от того, что мы понимаем под термином «кислота» и «основание». Поскольку наиболее распространенным растворителем, в котором протекают химические реакции, является вода, чаще применяют теорию Аррениуса.

Согласно теории *электролитической диссоциации* кислотой является электролит, который диссоциирует с образованием протонов H^+ , а основанием – с образованием гидроксид-ионов OH^- , например:



Однако теория Аррениуса не позволяет объяснить наличие основных свойств у некоторых органических веществ, таких как триэтиламин $N(C_2H_5)_3$, которые не содержат гидроксид-ионы (OH^-). Это решается в рамках теории Бренстеда – Лоури, которая также количественно описывает кислотно-основные равновесия, причем, если растворитель – вода, полученные расчеты соответствуют теории Аррениуса.

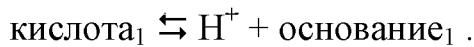
7.4.1. Протолитическая теория кислот и оснований

В 1923 году датский физико-химик Бренстед и английский химик Лоури выдвинули новую теорию кислот и оснований, основанную на представлении *о переносе протона*.

Основные положения этой теории:

1) кислоты при диссоциации отщепляют протоны, а основания их присоединяют;

2) каждой кислоте соответствует основание, которое называется сопряженной парой:

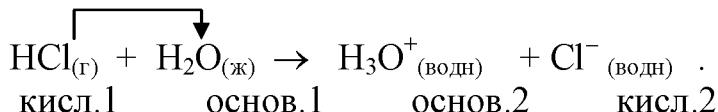


Кислотно-основное взаимодействие является *протолитическим* процессом, т. е. процессом передачи протона, в котором участвуют две сопряженные пары:





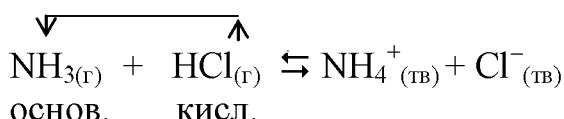
Рассмотрим растворение хлороводорода в воде. Молекулы HCl полностью диссоциируют, образуя хлорид-ионы Cl^- и протон H^+ , который мгновенно связывается с молекулами воды, образуя ион гидроксония H_3O^+ ¹:



В данном растворе возникает две сопряженные пары «кислота-основание»: 1) HCl и Cl^- 2) H_2O и H_3O^+ .

Молекула кислоты отдает один протон и называется *однопротонной* или *одноосновной* кислотой (последнее название объясняется тем, что каждая кислота имеет только одно сопряженное основание). Кислота, способная донировать более одного протона, называется *многопротонной* или *многоосновной*. Например, серная кислота является двухосновной, так как она имеет два сопряженных основания: HSO_4^- и SO_4^{2-} .

Рассмотрим процесс растворения аммиака в хлороводороде в газовой фазе. Аммиак акцептирует протон от хлороводорода и является основанием, не имея при этом в своем составе гидроксид-ионы:



Таким образом, теория Бренстеда–Лоури значительно расширяет набор кислот и оснований в любом растворителе. В воде ими могут быть также катионы и анионы. Приведем некоторые сопряженные пары кислот и оснований

Сопряженная кислота: HCl, NH_4^+ , H_2O , H_3O^+ , H_2SO_4 , HSO_4^- , $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Сопряженное основание: Cl^- , NH_3 , OH^- , H_2O , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$.

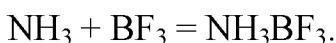
Вещества, которые могут быть как донорами, так и акцепторами протонов, называют *амфотерными или амфолитами*. Например, в водной среде уксусная кислота является кислотой, а в серной кислоте – основанием.

¹ Эта реакция сопровождается значительным выделением энергии (1300 кДж/моль).



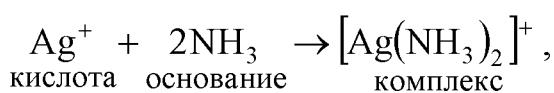
7.4.2. Другие теории кислот и оснований

Существует множество реакций, относящихся к кислотно-основным взаимодействиям, но проходящим *без переноса протонов*, например:

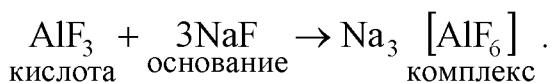


Для описания таких реакций удобно использовать теорию Льюиса, в соответствии с которой *кислота* – это вещество, способное присоединять электронную пару, а *основание* – вещество, способное отдавать электронную пару. Основаниями Льюиса могут быть частицы, имеющие в своем составе атомы с неподеленными электронными парами, такие как :O, :N, :Cl (OH^- , NH_3 , F^-). Кислотами Льюиса могут быть координационно ненасыщенные частицы, имеющие в своем составе атомы с вакантными электронными орбиталами (H^+ , Al в AlCl_3 , Sb в SbF_5 , B в BF_3).

Теория Льюиса хорошо применима к реакциям комплексообразования

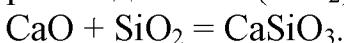


или



Однако она не позволяет проводить количественно оценки силы кислот и оснований.

Для описания кислотно-основных взаимодействий в расплавах используется теория Лукса-Флуда, в соответствии с которой кислота – акцептор оксид-ионов (SiO_2), а основание – донор оксид-ионов (CaO):



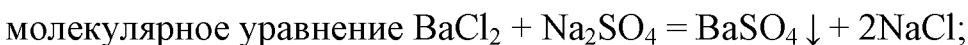
7.4.3. Ионообменные реакции

При взаимодействии растворов электролитов могут протекать реакции, не связанные с изменением зарядов ионов. Они называются *реакциями ионного обмена* или просто *обменными*.

Направление их определяет возможность образования малорастворимых, слабодиссоциирующих ионов или молекул, а также газообразных веществ, удаляемых из сферы реакции по мере ее протекания. Суть протекающего процесса отражают *сокращенные ионные уравнения*, в которых нерасторимые в воде соединения (оксиды, кислоты, основания, соли) записываются в молекулярном виде.

Рассмотрим четыре типичных варианта. Реакции практически необратимы, если:

– образуется осадок (\downarrow), например:



– выделяются газообразные вещества (\uparrow), например:



– образуется слабый электролит, например:



К этому типу относится и реакция нейтрализации, в результате которой образуется слабый электролит – вода:



– образуются комплексные соединения, например:



Во всех остальных случаях реакции обмена обратимы (\rightleftharpoons).

7.4.4. Гидролиз соединений

Реакция обменного взаимодействия химического соединения с молекулами воды с образованием слабого электролита называется **гидролизом**.

Причиной гидролиза является нарушение равновесия электролитической диссоциации воды, а его движущей силой – образование малодиссоциированного вещества. Гидролиз соединений сопровождается изменением pH раствора. Встречаются два типа гидролиза: гидролиз солей и гидролиз солеобразных бинарных соединений (карбиды, нитриды, фосфиды, сульфиды и др.), а также ковалентных галогенидов некоторых металлов и неметаллов, таких как TiCl_4 , SnCl_4 , PCl_5 и др.

Гидролиз солей включает две основные стадии: полную электролитическую диссоциацию соли на ионы и последующего гидролиза (теория Аррениуса) или протолиза (теория Бренстеда и Лоури) образовавшихся ионов.

В зависимости от силы исходной кислоты и исходного основания соли выделяют три типа гидролиза.

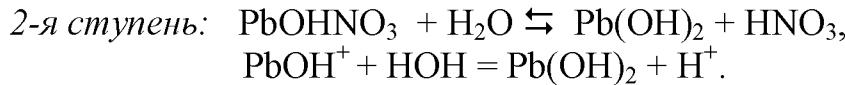
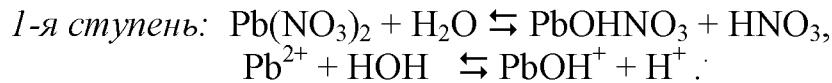
Гидролиз по катиону. Соли слабого основания (Al^{3+} , NH_4^+ , SO_3^{2-}) и сильной кислоты, подвергается гидролизу по катиону:



Гидролиз обусловлен образованием слабого основания. В результате равновесие диссоциации воды (ионное уравнение) смещается, и в растворе появляется избыток протонов (H^+), поэтому среда раствора кислая ($\text{pH} < 7$).



Гидролиз солей, образованных *многозарядным катионом*, протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:



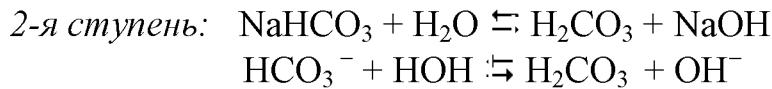
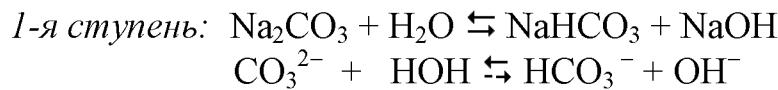
Гидролиз протекает преимущественно по первой ступени (так как константа гидролиза по первой ступени $K_1 = 3,3 \cdot 10^{-7}$ больше константы гидролиза второй ступени $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$) с образованием преимущественно *основной соли*, pH раствора < 7 (кислая среда). Более полному гидролизу данной соли способствует разбавление раствора, увеличение температуры, а также введение противоионов (OH^-), связывающих ионы H^+ в слабодиссоциирующий электролит H_2O .

Гидролиз по аниону. Соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (NO_2^- , CH_3COO^- , SO_3^{2-}), подвергаются гидролизу по аниону:



Ионное уравнение показывает, что в результате гидролиза данной соли образуется *слабый электролит* HNO_2 и щелочная среда, обусловленная наличием свободных гидроксид-ионов OH^- , т. е. $\text{pH} > 7$.

Соли *многоосновных кислот* гидролизуются ступенчато, с образованием кислой соли:



Аналогично гидролиз преимущественно протекает по первой ступени, так как $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4} > K_2 = 2,5 \cdot 10^{-8}$. Сильное разбавление и нагревание будет способствовать протеканию гидролиза соли по второй ступени. Введение противоионов (H^+) также усилит гидролиз соли.

Гидролиз по катиону и аниону. Соли, образованные *слабым основанием* и *слабой кислотой* (NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), подвергаются гидролизу по катиону и по аниону:



Гидролиз таких солей протекает в значительной степени, поскольку продуктами гидролиза являются слабое основание и слабая кислота. Реакция среды в этом случае близка к нейтральной, точное значение определяется соотношением констант диссоциации кислоты и основания. Для рассматриваемого случая сравним константы диссоциации: $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 6,3 \cdot 10^{-5} > K_d(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$, следовательно, среда раствора будет слабощелочной, $\text{pH} \approx 7-8$.

В растворах солей слабого однозарядного катиона и многозарядного аниона гидролиз протекает преимущественно с образованием кислой соли, например:



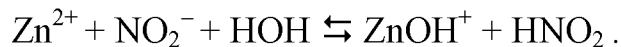
ионно-молекулярное уравнение



Аналогично в случае соли слабого многозарядного катиона и однозарядного аниона образуется основная соль, например:



ионно-молекулярное уравнение

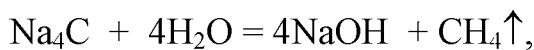


Если продукты гидролиза выводятся из сферы реакции (в виде осадка или газа), то процесс может протекать до конца



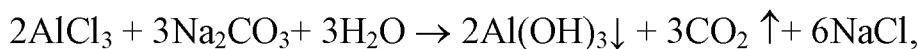
Поэтому сульфид алюминия не может существовать в водных растворах.

Гидролиз солеобразных бинарных соединений, таких как карбиды, нитриды, фосфиды протекает необратимо с образованием летучих веществ, например:



Сульфиды активных металлов подвергаются гидролизу по аниону.

Реакции обмена, сопровождающиеся гидролизом. При взаимодействии солей трехзарядных катионов (Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+}) с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов в осадок выпадают не сульфиды и карбонаты этих катионов, а их гидроксиды



В этих случаях происходит взаимное усиление гидролиза солей (AlCl_3 и Na_2CO_3 или $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2S), связанное со смещением равновесия вследствие образования воды (нейтрализация ионов водорода, образующихся при гидролизе AlCl_3 , и гидроксид-ионов – продуктов гидролиза Na_2CO_3), и реакция идет до конца.



При взаимодействии солей меди (II) с растворами карбонатов натрия и калия образуются менее растворимые основные карбонаты

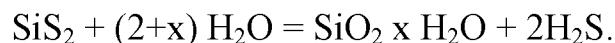
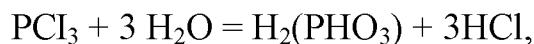


При взаимодействии водных растворов, содержащих трехзарядные ионы железа, с сульфидами щелочных металлов протекает окислительно-восстановительная реакция: $2\text{Fe}^{3+} + \text{S}^{2-} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}^0$.

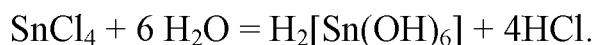
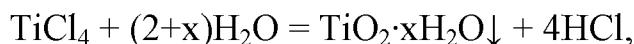
Соли, образованные катионом **сильного основания** и анионом **сильной кислоты** (LiBr , K_2SO_4 , NaClO_4 , BaCl_2 и др.), не подвергаются гидролизу, так как катион и анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов. Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию среды ($\text{pH} = 7$).

Малорастворимые соли (CaCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и др.) практически не гидролизуются из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей.

Гидролиз ковалентных соединений. Большинство соединений неметаллов с неметаллами в воде на ионы не распадается, а подвергается полному гидролитическому разложению, например:



Ковалентные галогениды и нитриды металлов при гидролизе образуют галогеноводородные кислоты и оксиды или гидроксоаквакомплексы, например:



Реакции гидролиза таких соединений протекают необратимо, и при этом степени окисления элементов в данных соединениях не изменяются.

Количественная характеристика гидролиза. Гидролиз солей является обменной реакцией, поэтому количественно ее можно охарактеризовать константой и степенью гидролиза.

Гидролиз по аниону, выражается уравнением типа



константа гидролиза которого имеет следующий вид:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]} \quad \text{или} \quad K_{\varepsilon} = \frac{K_w}{K_{\Delta \text{HNO}_2}}.$$



Эта константа является константой основности (K_{oc}) сопряженного основания (NO_2^-) по теории Бернстеда–Лоури:

$$K_{oc} = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{K_w}{K_d}.$$

Под *степенью гидролиза* (протолиза) понимают отношение числа частиц, подвергшихся превращению, к их общему числу:

$$h = \frac{\text{число молекул, подвергшихся гидролизу}}{\text{общее число молекул}}$$

Связь степени гидролиза, константы и концентрации соли (C) выражается уравнением, по форме напоминающим закон разбавления Оствальда

$$h = \sqrt{\frac{K_e}{C}} = \sqrt{\frac{K_{oc}}{C}}.$$

Аналогичные преобразования можно провести и для других случаев гидролиза.

Гидролиз по катиону:

$$K_r = \frac{K_w}{K_o}, \text{ или } K_{\text{кисл.}} = \frac{K_w}{K_o}, \text{ а } h = \sqrt{\frac{K_e}{C}},$$

где K_o – константа диссоциации слабого основания, C – концентрация соли, $K_{\text{кисл.}}$ – константа кислотности.

Гидролиз по катиону и аниону.

$$K_r = \frac{K_w}{K_K \cdot K_o}, \quad \frac{h}{1-h} = \sqrt{K_r},$$

где K_K – константа диссоциации кислоты, K_o – константа диссоциации основания.

Таким образом, гидролиз соли зависит:

- от силы электролита (чем слабее кислота или основание, образующиеся при гидролизе соли, тем сильнее эта соль гидролизуется);
- от разбавления (гидролиз усиливается);
- от температуры (при повышении температуры гидролиз соли усиливается);
- от введения в раствор соли одноименно заряженных ионов. Гидролиз по катиону (аниону) усиливается при добавлении к раствору соли основания (кислоты).



7.4.5. Произведение растворимости

Одним из специфических равновесий, которое возможно в водных растворах, будет *гетерогенное равновесие*. Это равновесие твердого малорасторимого вещества в воде, которое при растворении образует ионы, т. е. является сильным электролитом ([рис.7.2](#)). Равновесие в растворе такого электролита можно записать следующим образом:

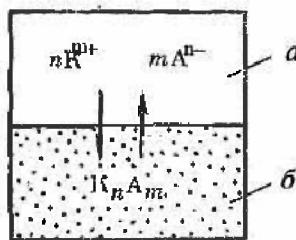
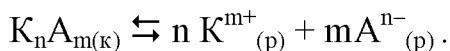


Рис.7.2. Схема равновесия в системе осадок – раствор: а – насыщенный раствор; б – осадок

Константа этого равновесия называется *произведением растворимости* (ПР):

$$K = \frac{[K^{m+}]^n [A^{n-}]^m}{[K_n A_{m(n)}]} \quad \text{или} \quad PR_{K_n A_m} = K \cdot [K_n A_m] = [K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m.$$

Как и константы других процессов, величина ПР при определенных значениях температуры постоянна и от концентрации ионов не зависит. Например, в насыщенном растворе сульфата кальция устанавливается равновесие: $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, выражение для произведения растворимости которого будет иметь следующий вид:

$$PR = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Произведение растворимости характеризует *растворимость вещества*: чем больше ПР, тем большее растворимость.

Из понятия ПР вытекают *условия образования* и растворения осадков. Если $[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m > PR$ – осадок образуется, либо $[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m = PR$ – растворе устанавливается равновесие

Таким образом, малорасторимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентраций его ионов в растворе становится больше значения ПР.

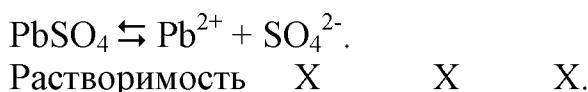
Величина ПР является весьма малым числом, поэтому более удобно использовать показатель произведения растворимости $pPR = -\lg(PR)$. На-

пример: $\text{ПР}_{\text{AgI}} = 2,3 \cdot 10^{-16}$, а $\text{рПР}_{\text{AgI}} = -\lg 2,3 \cdot 10^{-16} = 15,64$.

Зная величину ПР соли, можно рассчитать ее *растворимость*, под которой понимают молярную концентрацию ионов соли насыщенного раствора.

Например, произведение растворимости $\text{ПР}_{\text{PbSO}_4} = 2,2 \cdot 10^{-8}$. Определим растворимость PbSO_4 в воде.

Решение. Составим выражение диссоциации электролита, обозначив растворимость PbSO_4 через X моль/л:



Из X молей PbSO_4 в раствор перейдут X ионов Pb^{2+} и X ионов SO_4^{2-} , т. е.

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = X. \text{ Тогда } \text{ПР}_{\text{PbSO}_4} = \left[\text{Pb}^{2+} \right] \cdot \left[\text{SO}_4^{2-} \right] = X \cdot X = X^2, \text{ а}$$

$$X = \sqrt{\text{ПР}_{\text{PbSO}_4}} = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Введение в насыщенный раствор малорастворимого электролита одноименного иона уменьшает растворимость, так как смещает равновесие в сторону образования осадка. Эффект общего иона нельзя использовать для предсказания растворимости, если в растворе или в твердой фазе будут протекать те или иные химические реакции. В этих случаях вместо ожидаемого уменьшения растворимости может произойти ее увеличение.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Объясните, почему растворы и расплавы электролитов называют проводниками II рода?
2. Объясните сущность процесса ионизации.
3. Какая характеристика электролита, не зависящая от концентрации, позволит определить его силу?
4. Объясните, какие из кислот сильнее: HNO_2 или HNO_3 ? H_2SO_4 или H_2SiO_4 ? HPO_3 или H_3PO_4 ? Запишите схемы диссоциации этих кислот.
5. Объясните изменение силы оснований в ряду: $\text{LiOH} - \text{NaOH} - \text{KOH} - \text{RbOH} - \text{CsOH}$?
6. Почему константа диссоциации теряет смысл в растворах сильных электролитов?
7. Укажите значение pH кислого, щелочного и нейтрального растворов.
8. Укажите изменение цвета лакмуса, фенолфталеина, метилоранжа в кислой и нейтральной среде.



9. Объясните понятия «кислота» и «основание» с точки зрения теории Аррениуса и Бренстеда–Лоури. Приведите примеры.
10. Составьте выражения диссоциации веществ в водном растворе: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CrOHCl_2 , $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$.
11. Объясните сущность процесса гидролиза солей. Приведите соответствующие примеры.
12. Определите pH среды растворов при гидролизе солей: сульфида натрия, хлорида цинка, ацетата марганца (+2). Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
13. Вычислите концентрацию ионов водорода H^+ в водном растворе, если концентрация гидроксид-ионов OH^- равна 10^{-9} моль/л.
14. Укажите цвет лакмуса в растворе концентрация $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$ моль/л, определите pH раствора.
15. Объясните, какие реакции могут протекать при слиянии растворов:
 - а) Na_2CO_3 и HCl ,
 - б) FeCl_3 и NaOH ,
 - в) Na_2SiO_3 и NaNO_3 ,
 - г) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Напишите уравнения протекающих реакций в молекулярном и ионном виде



РАЗДЕЛ 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

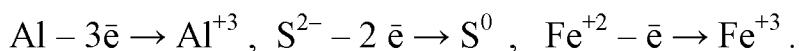
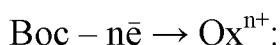
Тема 8. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные реакции являются основой жизни на Земле. С ними связано дыхание и обмен веществ в живых организмах, фотосинтез в зеленых частях растений и нервная деятельность человека и животных. Их можно наблюдать при сгорании топлива, в процессах коррозии металлов и электролиза. С помощью окислительно-восстановительных реакций получают металлы, органические и неорганические соединения, проводят очистку различных веществ, природных и сточных вод и т. п.

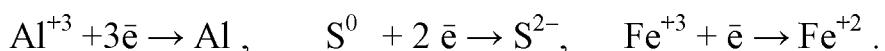
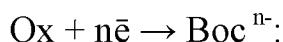
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов и сопровождающиеся переходом электронов.

Таким образом, любая окислительно-восстановительная реакция представляет собой совокупность процессов окисления и восстановления.

Окисление – это процесс отдачи электронов восстановителем:



Восстановление – это процесс присоединения электронов окислителем:

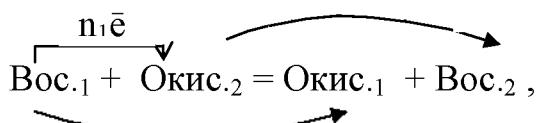


При окислении элемента степень окисления всегда увеличивается, а при восстановлении – уменьшается.

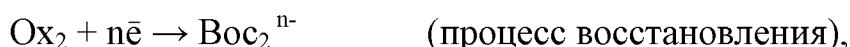
Частицы (молекулы, атомы, ионы), которые содержат окисляющиеся атомы, называются **восстановителями**.

Частицы (молекулы, атомы, ионы), которые содержат восстанавливющиеся атомы, называются **окислителями**.

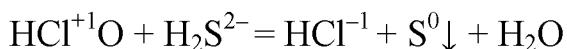
В общем виде окислительно-восстановительную реакцию можно записать следующим образом:



где



Из приведенных полуреакций видно, что окислитель превращается в сопряженный восстановитель (продукт восстановления окислителя), а восстановитель – в сопряженный окислитель (продукт окисления восстановителя), образуя *окислительно-восстановительную пару*. Например, в реакции



окислитель – хлорноватистая кислота HCl^{+1}O , которая восстанавливается до Cl^{-1} : $\text{Cl}^{+1} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Cl}^-$, а восстановитель – сероводород H_2S , в котором сульфид-ион S^{2-} окисляется до S^0 : $\text{S}^{2-} - 2 \bar{e} \rightarrow \text{S}^0$.

Окислитель (HClO) образует окислительно-восстановительную *пару* HClO/Cl^- , где HClO – окисленная форма, а Cl^- – восстановленная форма. Соответственно окислительно-восстановительная пара восстановителя (H_2S) $\text{S}/\text{H}_2\text{S}$, где S – окисленная форма, а H_2S – восстановленная форма.

Для характеристики состояния элемента в молекуле введено понятие степени окисления.

8.1. Степень окисления

Под степенью окисления понимают условный электрический заряд, который может получить атом, если все электроны, образующие с ним химическую связь, будут полностью смещены к более электроотрицательному элементу.

Положительная степень окисления равна числу электронов, отданных атомом элемента, а отрицательная – принятых: $\text{Na}_2^{+1}\text{S}^{-2}$, $\text{Mg}^{+2}\text{Cl}_2^{-1}$.

Степень окисления – величина формальная. Например, в молекуле НІ атомы водорода и йода не обладают целочисленными зарядами, однако степень окисления водорода и йода в НІ равны, соответственно, +1 и -1. Иными словами, степень окисления – условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что все связи между атомами ионные.

Не отражая истинного эффективного заряда атома в молекуле, степень окисления не совпадает и с валентностью элемента (см. выше). Углерод является четырехвалентным элементом, однако проявляет разные степени окисления. Так, степень окисления атома углерода +2 в муравьиной кислоте HCOOH , +1 в ацетальдегиде $\text{R}-\text{COH}$ и, наконец, 0 в таких соединениях, как в CH_2Cl_2 , $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$.

Степени окисления атомов являются условными величинами, однако изменение их значений в ходе реакции однозначно указывает на изменение распределения электронов одного и того же элемента, входящего в состав исходных веществ и продуктов реакции, тем самым указывая на окислительно-восстановительный характер реакции.



8.2. Типичные окислители и восстановители

Типичными окислителями являются:

- простые вещества элементов с достаточно высоким значением электроотрицательности (неметаллы): F_2 , Cl_2 , O_2 , Br_2 ;
- сложные вещества, в состав которых входит элемент **в высшей степени окисления**, способный только понижать ее, т. е. участвовать в процессе восстановления: азотная кислота HNO_3 , селеновая кислота H_2SeO_4 , концентрированная серная кислота H_2SO_4 , бихромат калия K_2CrO_4 , перманганат калия $KMnO_4$, диоксид свинца PbO_2 и др.

К типичным восстановителям относятся:

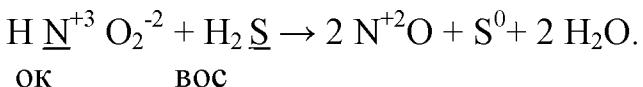
- простые вещества элементов с низкой электроотрицательностью (металлы). И, прежде всего, щелочные и щелочноземельные металлы,
- простые вещества – молекулярный водород (H_2), углерод (C),
- сложные вещества, содержащие атомы элементов в низшей степени окисления – H_2S , NH_3 , HCl , KBr , KH .

Вещества, образованные элементами в промежуточных степенях окисления, в зависимости от условий могут быть как окислителями, так и восстановителями: KNO_2 , SO_2 , $KClO$, H_2O_2 .

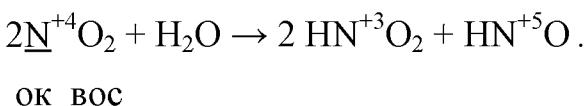
8.3. Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают три основных типа окислительно-восстановительных реакций.

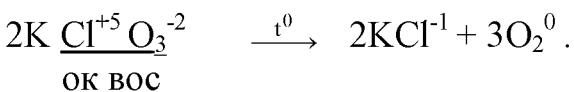
К реакциям межмолекулярного окисления-восстановления относят реакции, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель принадлежат к разным веществам. Например,



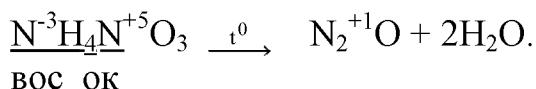
К реакциям диспропорционирования относят реакции, в которых функции окислителя и восстановителя выполняет один и тот же атом молекулы или иона, находящийся в промежуточной степени окисления. Например,



К реакциям внутримолекулярного окисления-восстановления относят реакции, в которых атом окислитель и атом восстановитель входят в состав одной и той же молекулы или одного и того же иона. Например,



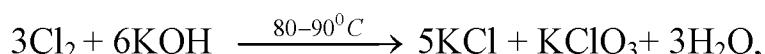
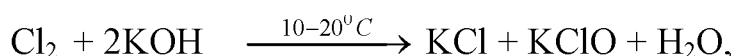
Реакции коммутации – реакции внутримолекулярного окисления-восстановления, в результате которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента, например,



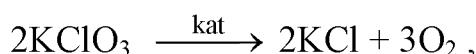
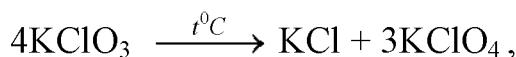
8.4. Влияние условий на протекание ОВР

На протекание окислительно-восстановительных реакций оказывают влияние следующие факторы:

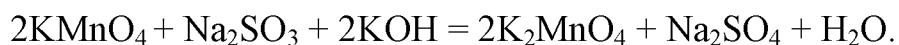
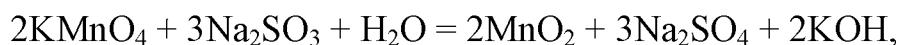
– температура:



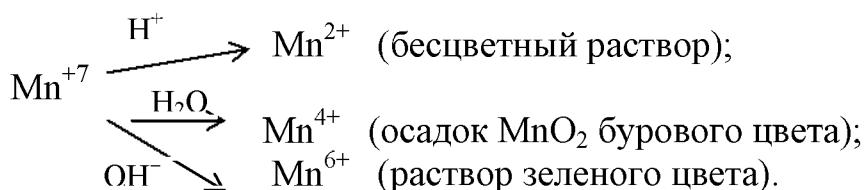
– присутствие катализатора:



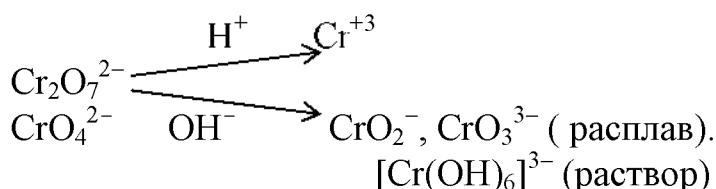
– среда протекания реакции:



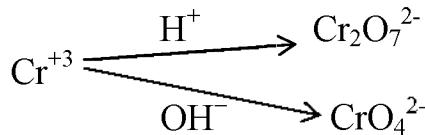
Приведенные выше реакции показывают, что перманганат калия в зависимости от среды восстанавливается в разной степени, что можно изобразить схемой



Аналогично, хроматы и бихроматы восстанавливаются до ионов хрома (III), которые в зависимости от среды могут находиться в разных формах



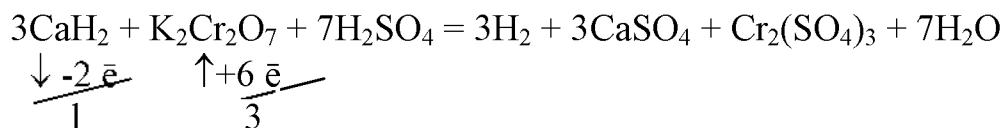
Хром (III) окисляется до хрома (VI), который в кислой среде находится в виде бихромат-ионов, а в щелочной – хромат-ионов



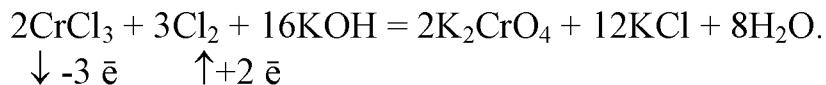
ОВР в различных средах чрезвычайно разнообразны, тем не менее, некоторые общие закономерности в них прослеживаются.

Так, в *кислой среде*:

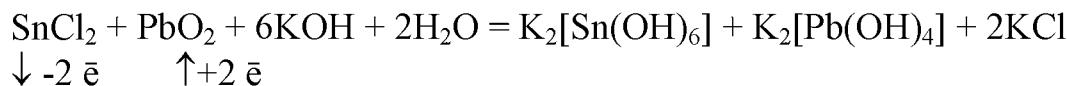
- одно-, двух; трехзарядные ионы металлов с анионами кислот, использующимися для создания кислой среды, образуют *соли*



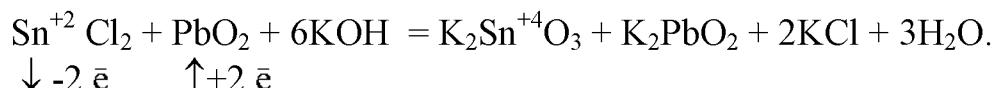
- атомы элементов со степенью окисления +4 и выше в различных средах входят в состав кислотных остатков или оксидов



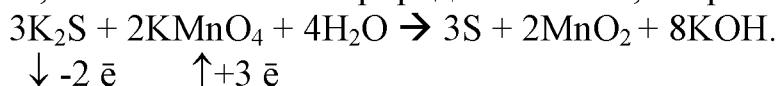
В *щелочной среде* амфотерные элементы образуют простые или комплексные соли собственных кислот



или



В *нейтральной среде* могут образовываться оксиды, гидроксиды или кислоты, в зависимости от природы элемента, например,



8.5. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для составления уравнения окислительно-восстановительного процесса необходимо знать продукты реакции, которые устанавливаются либо экспериментально, либо на основе известных свойств веществ. Подбор коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях осуществляется двумя



методами – электронного баланса и ионно-электронным.

8.5.1. Метод электронного баланса

Метод электронного баланса основан на сравнении степени окисления атомов в исходных веществах и продуктах реакции. Коэффициенты подбираются на основе *правила электронного баланса*.

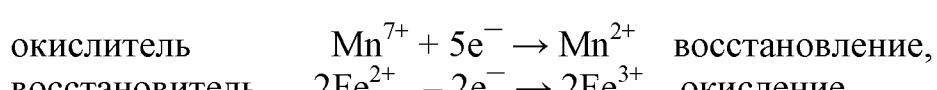
Расставим коэффициенты в уравнении окисления сульфата железа перманганатом калия в кислой среде.

Алгоритм составления уравнения

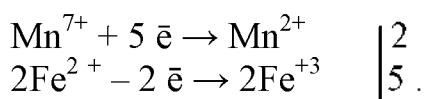
1. Определяют химические элементы, изменившие степень окисления:



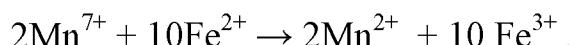
2. Записывают процессы окисления и восстановления отдельно, указывая при этом число отщепленных или принятых электронов:



2. Определяют общее число перемещающихся электронов по *правилу электронейтральности* системы – общее число электронов, отдаемых восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принимаемых окислителем. Таким образом, уравнения полуреакций принимают вид



3. Складывают два уравнения с учетом найденных коэффициентов и, производя алгебраическое решение, получают суммарное уравнение



Коэффициенты из суммарного уравнения переносят в молекулярное, а затем подбором подводят баланс в левой и правой частях уравнения:



Метод электронного баланса универсален, позволяет составлять уравнения реакций, протекающих не только в растворе. Однако он менее нагляден и создает трудности при определении состава продуктов реакции.



8.5.2. Ионно-электронный метод

Ионно-электронный метод (метод полуреакций) применим только для реакций, протекающих в растворе. Особенностью данного метода является составление раздельных ионных уравнений полуреакций с учетом среды раствора.

Окисленная и восстановленная формы (OK / Boc) часто отличаются по содержанию кислорода. Поэтому количество атомов кислорода $[\text{O}^{2-}]$ при составлении уравнений полуреакций выравнивают, включая в них пары: $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ (для кислотной среды) и $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ (для щелочной среды).

Необходимо помнить, что если в результате реакции частица теряет кислород в форме $[\text{O}^{2-}]$, то его акцептором в кислой среде являются ионы водорода, а в нейтральной и щелочной средах – вода:

$$1) [\text{O}^{2-}]_{\text{исх.в-в}} > [\text{O}^{2-}]_{\text{кон.в-в}}$$

а) кислая среда

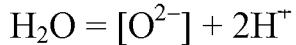


б) щелочная и нейтральная среды $[\text{O}^{2-}] + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$

И наоборот, в щелочной среде донором $[\text{O}^{2-}]$ являются группы OH^- , а в кислой и нейтральной – H_2O . Участие среды в данных процессах неизбежно, так как частицы $[\text{O}^{2-}]$ вследствие высокой реакционной способности появляться в свободном виде не могут и должны быть связаны в устойчивую форму.

$$2) [\text{O}^{2-}]_{\text{исх.в-в}} < [\text{O}^{2-}]_{\text{кон.в-в}}$$

а) кислая и нейтральная среды



б) щелочная среда

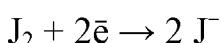
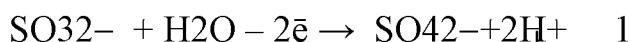


В качестве примера рассмотрим реакцию: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

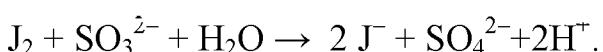
1. Определим функции реагентов:

J_2 – окислитель (свободный галоген), Na_2SO_3 – восстановитель (серу (+4) может быть окислена до серы (+6)), H_2O – среда (нейтральная среда).

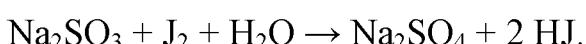
2. Составим полуреакции процессов окисления и восстановления. Процесс восстановления окислителя не связан с участием молекул среды $\text{J}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{J}^-$. Напротив, процесс окисления восстановителя ($\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$) требует восстановить дефицит оксид-ионов по схеме (2а). Поэтому полуреакцию процесса окисления можно записать как



|
1



Окончательно уравнение реакции будет иметь вид:



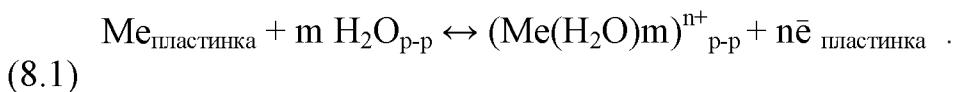
Удобство метода полуреакций заключается в том, что нет необходимости использовать степени окисления (формальные понятия), отчетливо видна роль среды и учитывается реальное состояние частиц в растворе.

8.6. Окислительно-восстановительные потенциалы

Для количественной оценки способности окислителя принимать электроны, а восстановителя отдавать их служат окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП), которые определяются экспериментально. Для определения ОВП составляют электроды, которые должны включать вещества в окисленной и восстановленной формах. В зависимости от агрегатного состояния веществ, представляющих эти формы, и, следовательно, в зависимости от особенностей формирования двойного электрического слоя (ДЭС) различают несколько видов электродов.

8.6.1. Формирование ДЭС. Виды электродов

Рассмотрим механизм формирования двойного электрического слоя (ДЭС). При погружении металлической пластиинки в воду часть ее атомов переходит в раствор в виде катионов под действием молекул растворителя:



При этом поверхность металлической пластиинки за счет накопления "остающихся" электронов заряжается отрицательно, и этот заряд нейтрализуется катионами металла в поверхностном слое растворителя, т. е. образуется ДЭС.

Поверхностный слой раствора, в свою очередь, состоит из плотной части (толщина 10^{-8} см), сформированной под действием электростатического притяжения заряда поверхности металла, и диффузионной, размытой части (толщина от 10^{-7} до 10^{-3} см), возникновение которой объясняется тепловым движением частиц раствора.

В результате образования ДЭС на границе "металл – раствор" возникает скачок потенциала, который, являясь отрицательным по отношению к раствору, препятствует дальнейшему процессу растворения металла. Поэтому растворение идет лишь до определенной (для каждого металла своей) величины потенциала, при которой в системе наступает равновесие.

Этот равновесный скачок потенциала и называется электродным потенциалом данной системы или ОВП.



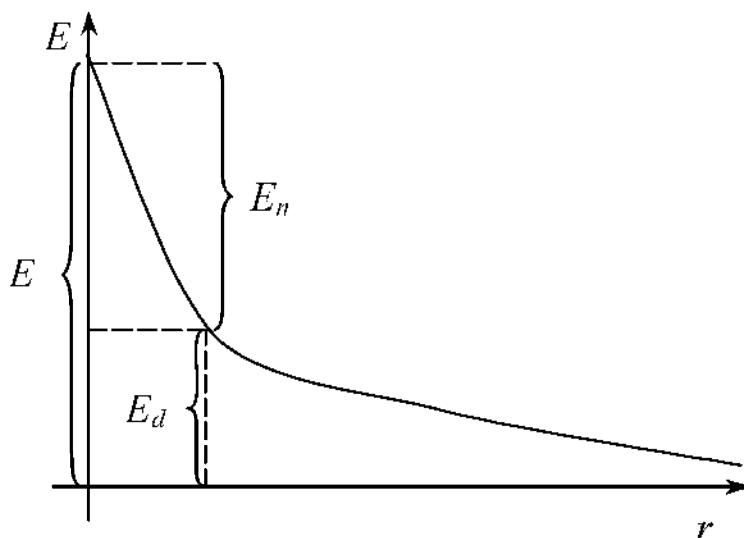


Рис. 8.1. Распределение потенциала в двойном электрическом слое: r — расстояние от поверхности металла; E — разность потенциалов между металлом и раствором; E_n — падение потенциала в плотной части, а E_d — в диффузионной части поверхностного слоя раствора

Распределение потенциала в двойном электрическом слое показано на [рис. 8.1](#). Механизм формирования ДЭС зависит от вида электрода. Остановимся на этом подробнее. Возьмем электрод, который представляет собой металл M (или неметалл X), опущенный в раствор его соли. Схематически их изображают следующим образом: M^{Z+}/M (или X/X^Z). Например, Zn^{2+}/Zn (или S/S^{2-}). При погружении металла в раствор его соли возможны два варианта процессов ([рис. 8.2](#)):

- в случае достаточно активного металла при относительно небольшой концентрации его соли идет процесс с возникновением на электроде отрицательного потенциала, как и при погружении металла в растворитель. Очевидно, величина возникающего потенциала будет тем отрицательнее, чем активнее металл и чем меньше концентрация катионов металла в растворе;
- в случае сравнительно малоактивных металлов при определенной (для каждого металла своей²) концентрации соли на границе "металл – раствор" идет процесс, обратный растворению, т. е. осаждение катионов металла на поверхности электрода. В результате этого возникает потенциал, положительный по отношению к раствору, который по мере его роста все в большей степени препятствует осаждению катионов. Второй слой возникающего двойного электрического слоя образуют оказавшиеся "лишними" анионы раствора. Очевидно, и в этом случае величина равновесного ОВП зависит как от природы металла, так и от активности ионов металла в растворе.

² Для активных металлов эта концентрация оказывается слишком большой, чтобы ее можно было создать практически.

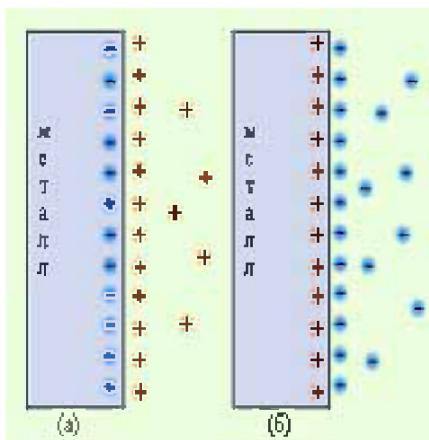


Рис.8.2 Два случая формирования потенциала: а – активный металл, отрицательный потенциал; б – малоактивный металл, положительный потенциал

Рассмотрим окислительно-восстановительные (или редокс-) электроды, потенциал которых определяется не материалом электрода, а окислительно-восстановительными свойствами ионов раствора. Например, инертный платиновый электрод, опущенный в подкисленный раствор перманганата калия, заряжается положительно, теряя электроны за счет стремления MnO_4^- -ионов принять их с образованием Mn^{2+} ; напротив, в растворе сульфата железа (II) платиновый электрод приобретает отрицательный заряд вследствие восстановительной способности ионов Fe^{2+} при переходе их в Fe^{3+} . Записываются эти электроды соответственно, $(Pt)MnO_4^-/Mn^{2+}$ и $(Pt)Fe^{3+}/Fe^{2+}$.

8.6.2. Стандартный ОВП. Водородный электрод

Поскольку величина ОВП зависит от природы материала электрода и состава раствора, а также от температуры и других факторов, то для сравнения ОВП разных веществ выбирают **стандартные условия**: давление – 1 атм., температура 298 К и активность потенциалопределяющих ионов – 1 моль/л.

Абсолютные значения ОВП измерить нельзя, так как введение измерительных зондов неизбежно приводит к появлению новой контактной разности потенциалов. Поэтому пользуются относительными значениями ОВП, т. е. измеренными по отношению к **водородному электроду**, потенциал которого условно принят равным нулю.

Водородный электрод (рис. 8.3) состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью (электролитически осажденная платина). Электрод погружен в раствор кислоты с концентрацией ионов водорода 1 моль/л и омыается струей газообразного водорода под давлением 1 атм. при температуре 25 °C, водород адсорбируется развитой поверхностью платины.

При насыщении платины водородом на поверхности металла – раствор устанавливается равновесие $H_2 \rightleftharpoons 2H^+$, которое характеризуется определен-

ным скачком потенциала, величина потенциала которого условно принимается за нуль (при всех значениях температур). Условно водородный электрод обозначают схемой $2\text{H}^+ | \text{H}_2 (\text{Pt})$, где вертикальная черта обозначает поверхность раздела фаз.

Потенциалы, измеренные по отношению к водородному электроду в стандартных условиях, являются стандартными ОВП (E^0). Их значения приведены в справочниках.

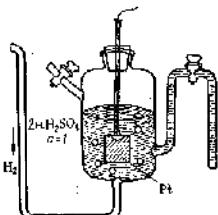


Рис. 8. З Водородный
электрод (схема)

Стандартный ОВП имеет положительное значение, если он более положителен, чем потенциал водородного электрода, и отрицательное значение, – если он более отрицателен по сравнению с водородным потенциалом. Причем чем положительнее значение ОВП, тем более сильным окислителем является окисленная форма вещества и тем более слабым восстановителем будет его восстановленная форма, и наоборот. Например, потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ равен 1,52 В, т. е. положителен и значителен по величине, поэтому окисленная форма (MnO_4^-) является сильным окислителем, а восстановительная форма (Mn^{2+}) – слабым восстановителем. Напротив, так как $E^0_{(\text{Na}^+/\text{Na})} = -2,71$ В, то окисленная форма Na^+ будет слабым окислителем, а восстановленная форма – металлический натрий – сильным восстановителем.

В зависимости от значения стандартного электродного потенциала металлы располагаются в **электрохимический ряд напряжений**, совпадающий с рядом их активности, который установлен Н. Н. Бекетовым эмпирически (путем вытеснения металлов из их соединений другими металлами):

усиление восстановительной способности металлов



$\text{Li}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{H}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Cu}, \text{Hg}, \text{Ag}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$.

усиление окислительных свойств катионов



Чем меньше величина стандартного электродного потенциала металла (левее в ряду), тем он химически активнее, тем легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов. Металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы (расположенные в ряду до водорода), вытесняют водород из разбавленных кислот, анионы которых не проявляют окислительные свойства, и при этом растворяются в них. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы,

которые имеют более высокий электродный потенциал (правее в ряду).

Однако следует помнить, что ряд напряжений отражает термодинамическую активность металлов лишь в водных растворах, причем при стандартных условиях. Кроме того, нужно учесть, что реальное осуществление редокс-процессов, разрешенных, судя по ряду напряжений, определяется часто кинетическим фактором (большое значение при этом имеет состояние поверхности металла, в частности, наличие на ней оксидной пленки).

8.6.3. Формула Нернста

Для расчета ОВП при нестандартных условиях используют формулу Нернста

$$E = \frac{E^0 + 2,3RT}{nF} \cdot \lg \Pi_{\text{n.o}},$$

где 2,3 – множитель перехода от натурального логарифма к десятичному; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – температура по шкале Кельвина; F – число Фарадея ³, равное 96487 Кл (величина заряда одного моля электронов); (при 25 °C множитель $2,3RT/F$ равен 0,059); $\Pi_{\text{n.o}}$ – произведение полуреакции окисления, выраженное через активности частиц, а n – число электронов в уравнении этой полуреакции.

Например, для полуреакции окисления железа (II): $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}$ $n = 1$, а

$$\Pi_{\text{n.o}} = \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})},$$

для окисления марганца (II) $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^-$

$$n = 5, \text{ а } I_{\text{n.o}} = \frac{a_{(\text{MnO}_4^-)} \cdot a_{(\text{H}^+)^8}}{a_{(\text{Mn}^{2+})}} \quad (\text{активность воды считается постоянной}), \text{ а в}$$

случае цинка:



Рассмотрим степень влияния факторов, учитываемых формулой Нернста, на величину ОВП при протекании реакции в водном растворе. Влияние температуры (из-за узкого интервала возможного варьирования ее значений) небольшое, а влияние pH среды может быть значительным, если pH-определяющие ионы входят в полуреакцию.

Например, $E^0_{(\text{Mn}_4^-)/(\text{Mn}^{2+})} = 1,52 \text{ В}$, а при $\text{pH} = 7$, т. е. при $a(\text{H}^+) = 10^{-7}$ моль/л значение потенциала резко снижается

³ Иначе говоря, F – это количество электричества, которое выделяет при электролизе 1 моль эквивалентов вещества на электродах.

$$E^0_{(Mn_4^-)/(Mn^{2+})} = 1,52 + 0,059/5 \cdot \lg [1(10^{-7})^8 / 1] = 0,85 \text{ В.}$$

8.6.4. Направление ОВР

Возможность протекания редокс-процессов, как и других химических реакций, определяется величиной энергии Гиббса ΔG , которая, как вам уже известно, может быть рассчитана по изменению значений энталпии и энтропии в ходе реакций. Однако проще в случае редокс-процессов рассчитывать ΔG по формуле

$$\Delta G = - nF\Delta E,$$

где n – число электронов, "переданных" в ходе реакции, а ΔE – электродвижущая сила (Э.Д.С.) редокс-процесса

$$\Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}},$$

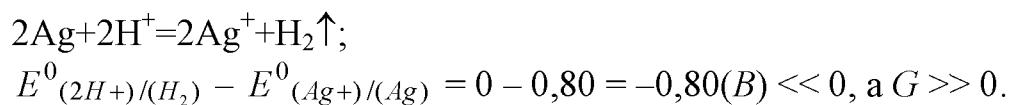
здесь $E_{\text{ок}}$ и $E_{\text{восст}}$ – ОВП окислителя и восстановителя соответственно.

Причем, если $\Delta E > 0$, то в соответствии с формулой получим $\Delta G < 0$; следовательно, протекание процесса термодинамически обусловлено и тем в большей степени, чем больше величина ΔE (т. е. чем больше стремление восстановителя отдать электроны, а окислителя – их принять).

Используя зависимость ОВП реагентов от условий проведения реакции (в соответствии с формулой Нернста), можно изменять не только глубину протекания, но и направление процесса, что часто используется на практике. Так, при стандартных условиях серебро не может вытеснять молекулярный водород из водной среды (1М по ионам H^+), поскольку

$$E^0_{(Ag^+)/(Ag)} = 0,80 \text{ В},$$

и ЭДС реакции



Если же в растворе создать концентрацию ионов J^- , равную 1 моль/л, то вследствие малого значения ПР_{AgJ} (10^{-16}) концентрация ионов Ag^+ в растворе снизится до 10^{-16} , и это вызовет резкое уменьшение потенциала серебра:

$$E^0_{(Ag^+)/(Ag)} = E^0_{(Ag^+)/(Ag)} + 0,059 \cdot \lg a_{(Ag^+)} = 0,80 + 0,059 \cdot \lg 10^{-16} = -0,14 \text{ (В)}.$$

Следовательно, $\Delta E = 0 - (-0,14) = 0,14 > 0$,



т. е. $\Delta G < 0$, и данная реакция становится разрешённой с точки зрения термодинамики.

Оценим возможность взаимодействия фторид ионов с дихромат ионами в кислой среде. Стандартные значения окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций равны



Учитывая, что фторид ион должен быть восстановителем ($E^\circ_2 = E^\circ_{\text{вос}}$), рассчитаем Э.Д.С. предполагаемой реакции $E^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_2 = 1,33 - 2,87 < 0$. Так как значение Э.Д.С. отрицательно, то взаимодействие фторид-ионов с дихромат ионами невозможно.

Контрольные вопросы и упражнения

- Наличие какого признака характерно для ОВР?
- Назовите процессы, в которых степень окисления какого-либо вещества уменьшается или увеличивается.
- Объясните роль в окислительно-восстановительных реакциях веществ NH_3 , NO_2 , HNO_3 ? Приведите уравнения соответствующих реакций.
- Разделите вещества H_2SO_4 , HCl , KMnO_4 , FeSO_4 , Na , H_2 , HNO_2 , HClO , H_2O_2 , F_2 на три группы:
 - вещества, проявляющие только окислительные свойства;
 - вещества, проявляющие только восстановительные свойства;
 - вещества, проявляющие как восстановительные, так и окислительные свойства;
- Приведите два примера, в которых степень окисления кислорода разная. Назовите эти соединения. Какими свойствами они обладают?
- Рассмотрите возможность окисления HBr^- до Br_2 с помощью растворов перманганата и бихромата калия в кислой среде, если $E^\circ_{\text{MnO}_4^- / Mn^{2+}} = 1,51 \text{ В}$, а $E^\circ_{2\text{Br}^- / \text{Br}_2} = 1,07 \text{ В}$, $E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ В}$.
- Определите роль пероксида водорода в реакциях

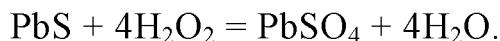
$$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O},$$

$$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{PbO}_2 + 4\text{HNO}_3 = \text{O}_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$
- Определите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KOH},$$

$$2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{MgO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2,$$



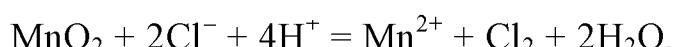


Объясните изменения окислительной способности сульфат иона SO_4^{2-} | SO_3^{2-} в кислой среде при $\text{pH} = 10$ и 0.

9. Рассчитайте равновесный окислительно-восстановительный потенциал платинового электрода, на котором протекает реакция $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, при 298 К, концентрациях MnO_4^- и Mn^{2+} 1 моль/л и $\text{pH} = 1$.

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В.}$$

10. Определите возможность протекания реакции:



$$E_{\text{MnO}_2, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,23 \text{ В}$$

если и $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$

Концентрации участников реакций, за исключением H^+ , принять равными 1 моль/л.

11. Составьте уравнения реакций, протекание которых возможно в системах, содержащих две окислительно-восстановительные пары:

$$E_{\text{PbO}_2, \text{H}^+/\text{Pb}^{2+}}^0 = 1,45 \text{ В} \quad E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0,53 \text{ В}$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В} \quad E_{\text{NO}_3^-, \text{H}^+/\text{NO}}^0 = 0,95 \text{ В.}$$

Тема 9. Основы электрохимии

Электрохимия – раздел физической химии, в котором изучаются химические процессы, идущие с поглощением или выделением электрической энергии. Они протекают на электродах (точнее, на границе раздела двух фаз: твердое тело – раствор) с участием ЭДС и сопровождаются изменением состава фаз. Эти процессы осуществляются в гальванических элементах и электролизерах.

9.1. Гальванические элементы

Гальванический элемент (ГЭ) – это устройство, позволяющее получать электрическую энергию за счет химической окислительно-восстановительной реакции. Подчеркнем, что если при обычном протекании ОВР в растворе химическая форма энергии переходит в тепловую, то при работе ГЭ за счет **раздельного протекания процессов окисления и восстановления** она переходит непосредственно в электрическую. Этот переход широко используется на практике при эксплуатации химических источников тока: аккумуляторов, батареек, топливных элементов (последние обладают



особенно высоким кпд преобразования химической энергии в электрическую) и др.

ГЭ получают, соединяя металлы двух электродов, имеющих разные потенциалы, проводником первого рода – металлическим проводом, а их растворы проводником второго рода – электролитическим ключом. При этом образуется замкнутая электрическая цепь и по металлическому проводу за счет разности потенциалов электродов ΔE течет ток силой $J = \Delta E/R$, где R – сопротивление провода.

При протекании тока на электродах идут те же процессы, что и при формировании двойного электрического слоя, так как равновесие на обоих электродах все время нарушается утечкой электронов с отрицательно заряженного электрода (анода) и приходом их на положительный электрод (катод). Разность потенциалов, т. е. Э.Д.С. гальванического элемента, определяется по формуле $\Delta E = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$. Следует подчеркнуть, что при работе ГЭ значение его ЭДС, т. е. стационарная разность потенциалов, ниже, чем равновесная, имеющая место при разомкнутой цепи. Если же ток, протекающий в элементе, бесконечно мал, то стационарные потенциалы близки к равновесным, в этом случае для расчета Э.Д.С. можно воспользоваться значениями равновесных потенциалов, рассчитанных по формуле Нернста.

В процессе работы ГЭ за счет расхода восстановителя на аноде и окислителя на катоде разность потенциалов постепенно снижается практически до нуля и электрический ток в цепи прекращается, т. е. система приходит в равновесие.

Рассмотрим работу ГЭ на конкретных примерах

а) Элемент Даниэля–Якоби

Элемент Даниэля–Якоби состоит из медного и цинкового электродов и условно изображается следующим образом:



(отметим, что при записи ГЭ первым и со знаком минус записывается электрод с менее положительным потенциалом, т. е. анод).

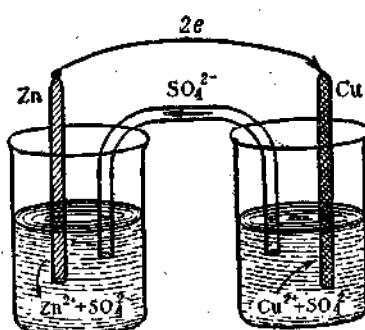
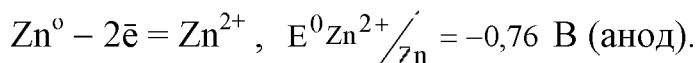


Рис. 9.1. Гальванический медно-цинковый элемент (Даниэля–Якоби)

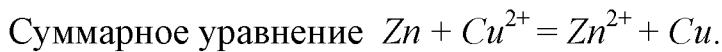
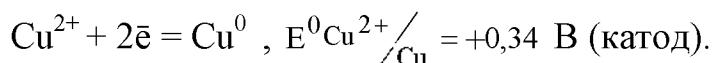
Электроды замыкаются металлическим проводником, называемым *внешней цепью*. Ионным проводником служат растворы солей, соединенные солевым мостиком ([рис. 9.1](#)).

На каждом электроде (полуэлементе) происходит полуреакция. Процесс окисления осуществляется на *аноде (отрицательном электроде)*, а восстановление – на *катоде (положительном электроде)*. Электроны от анода по внешней цепи движутся к катоду, а анионы через солевой мостик – в обратном направлении.

В медно-цинковом элементе *анодом* является цинковый электрод, который окисляется, а его гидратированные ионы переходят в раствор



Электроны с цинковой пластины движутся по внешней цепи к медной пластине, на которой протекает восстановление дегидратированных ионов меди



Значение Э.Д.С. данного гальванического элемента

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}, \text{ где} \\ &E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} + 0,029 \cdot \lg a_{(\text{Cu}^{2+})} \\ &E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} + 0,029 \cdot \lg a_{(\text{Zn}^{2+})} \end{aligned}$$

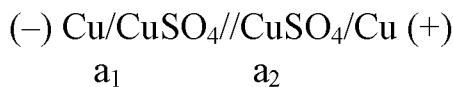
Возьмём в качестве исходного состояния ГЭ стандартные условия, т. е. $a(\text{Cu}^{2+}) = a(\text{Zn}^{2+}) = 1$ моль/л. Тогда $\Delta E = E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = 0,34 - (-0,76) = 1,10$ (В). Электрический ток в элементе Даниэля–Якоби появляется за счет снижения концентрации ионов меди, при этом в соответствии с уравнением Нернста значение $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ становится менее положительным. А вследствие растворения цинковой пластины концентрация ионов Zn^{2+} растет, и $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ становится менее отрицательным. В результате Э.Д.С. элемента Даниэля–Якоби постепенно снижается до нуля.

б) Концентрационный элемент

Концентрационным называется элемент, работающий за счет разности концентраций (активностей) растворов одинакового качественного состава, в которые погружены два электрода, выполненные из одного металла.



Например, рассмотрим работу концентрационного ГЭ на основе медных электродов:



Согласно формуле Нернста электрод с большей активностью раствора (a_2) имеет более положительный потенциал и, следовательно, является катодом. Поэтому при замыкании цепи электроны перетекают на него, нарушая равновесие на обоих электродах, и, как следствие, вызывая химические процессы восстановления на катоде:



и окисления на аноде



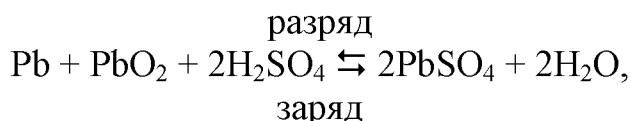
Значение Э.Д.С. такого элемента рассчитывается по формуле

$$\Delta\varphi = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,029 \cdot \lg a_2 - E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 0,029 \cdot \lg a_1 = 0,029 \cdot \lg a_2/a_1.$$

То есть концентрационный элемент работает до выравнивания активностей растворов электродов.

9.2. Аккумуляторы

Аккумуляторы отличаются от гальванических элементов тем, что их суммарная токообразующая реакция обратима, а следовательно, их можно привести в исходное состояние за счёт внешнего источника тока ([рис. 9.2](#)). Промышленность выпускает кислотные и щелочные аккумуляторы. Кислотные аккумуляторы широко используются в автомобилях и других транспортных средствах, сельскохозяйственных и дорожных машинах (стартерные аккумуляторы), а также на электростанциях, телефонных станциях и других объектах. Наиболее распространенным кислотным аккумулятором является свинцовый. Он состоит из двух перфорированных свинцовых пластин, одна из которых (отрицательная) после зарядки содержит наполнитель – губчатый свинец, а другая (положительная) – диоксид свинца, и которые погружены в 25-30 %-ный раствор серной кислоты, протекает следующая окислительно-восстановительная реакция:



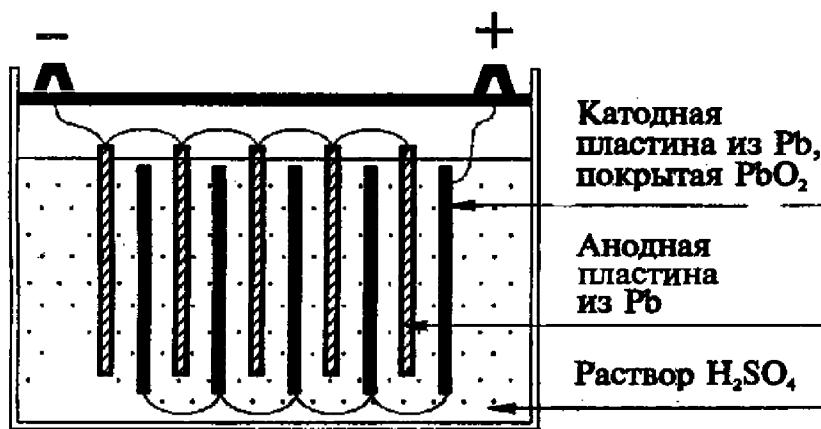
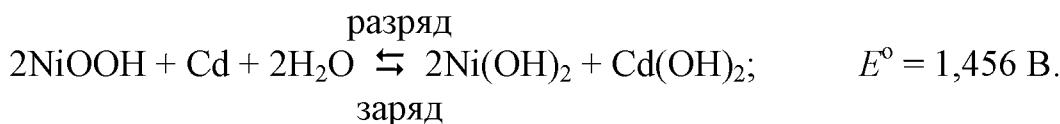


Рис. 9.2. Схема устройства аккумулятора

т. е. при разрядке аккумулятора равновесие данной реакции сдвигается вправо, а при зарядке аккумулятора – влево.

Свинцовый аккумулятор обладает существенными достоинствами: высоким КПД (около 80 %), высокой Э.Д.С. (около 2,1 В) и относительно малым ее изменением при разряде, простотой устройства и невысокой ценой.

Наиболее распространенные из щелочных – никель-кадмевые и никель-железные аккумуляторы. Положительный электрод содержит гидроксид никеля, отрицательный электрод – соответственно, кадмий или железо. Ионным проводником служит 20–23 %-й раствор гидроксида калия. Суммарные реакции можно записать уравнениями



К достоинствам этих аккумуляторов относятся большой срок службы (до 10 лет) и высокая механическую прочность, к недостаткам – невысокие КПД и напряжение. Этот вид аккумуляторов применяют для питания электрокаров, погрузчиков и рудничных электровозов.

9.3. Коррозия металлов. Способы защиты от коррозии

Коррозия – самопроизвольный процесс и, соответственно, он протекает с уменьшением энергии Гиббса системы. Химическая энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве.

Коррозия приводит к большим экономическим потерям в результате разрушения трубопроводов, цистерн, металлических частей машин, корпусов судов, морских сооружений и т. п. Безвозвратные потери металлов от коррозии составляют 15 % от ежегодного их выпуска. Цель борьбы с коррозией – это сохранение ресурсов металлов, мировые запасы которых ограничены. Изучение коррозии и разработка методов защиты металлов

от нее представляют теоретический интерес и имеют большое народнохозяйственное значение.

Ржавление железа на воздухе, образование окалины при высокой температуре, растворение металлов в кислотах – типичные примеры коррозии. В результате коррозии многие свойства металлов ухудшаются: уменьшается прочность и пластичность, возрастаёт трение между движущимися деталями машин, нарушаются размеры деталей. Различают химическую и электрохимическую коррозию.

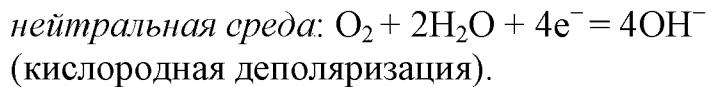
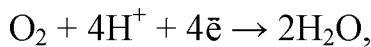
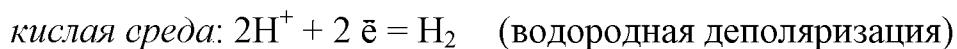
Химическая коррозия – разрушение металлов путем их окисления в сухих газах, в растворах неэлектролитов. Например, образование окалины на железе при высокой температуре. В этом случае образующиеся на металле оксидные плёнки часто препятствуют дальнейшему окислению, предотвращая дальнейшее проникновение к поверхности металла как газов, так и жидкостей.

Электрохимической коррозией называют разрушение металлов под действием возникающих гальванических пар в присутствии воды или другого электролита. В этом случае наряду с химическим процессом – отдача электронов металлами, протекает и электрический процесс – перенос электронов от одного участка к другому, причем атом металла и частица окислителя непосредственно не контактируют, передача электронов происходит через зону проводимости металла.

Этот вид коррозии подразделяют на отдельные подвиды: атмосферная коррозия, почвенная коррозия, коррозия под действием «блуждающего» тока и др.

Электрохимическую коррозию вызывают примеси, содержащиеся в металле, неоднородность его поверхности (например, различия в составе зерна металла в объеме и на границе, механические напряжения), диффузионная неравнодоступность участков поверхности и др.

В этих случаях при соприкосновении металла с электролитом, которым может быть и влага, адсорбируемая из воздуха, на его поверхности возникает множество микрогальванических элементов. *Анодами* являются частицы металла, *катодами* – примеси и участки металла, имеющие более положительный электродный потенциал. Анод растворяется, а на катоде выделяется водород. В то же время на катоде возможен процесс восстановления кислорода, растворенного в электролите. Следовательно, характер катодного процесса будет зависеть от определенных условий:



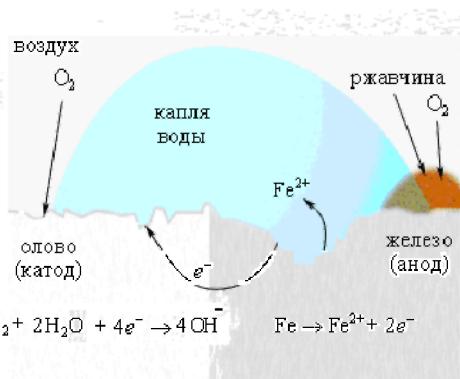
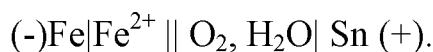


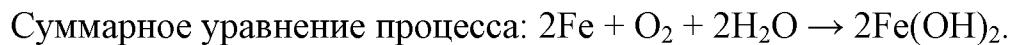
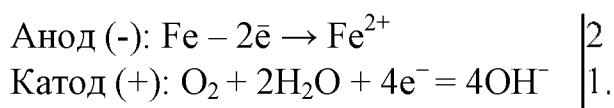
Рис. 9.3. Схема атмосферной коррозии стали

В качестве примера рассмотрим *атмосферную коррозию* железа в контакте с оловом. Взаимодействие металлов с каплей воды, содержащей кислород, приводит к возникновению микрогальванического элемента, схема которого имеет вид



Более активный металл (Fe) окисляется, отдавая электроны атомам олова, и переходит в раствор в виде ионов (Fe^{2+}). На катоде протекает кислородная деполяризация.

Запишем уравнения реакций анодного и катодного процессов коррозии:



Далее протекают процессы химической коррозии



Электрохимическая коррозия может усиливаться при наличии в воде не только растворенного кислорода, но также солей и кислот, которые увеличивают скорость восстановления компонентов среды.

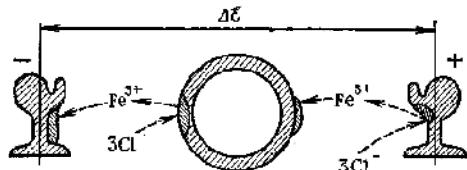


Рис. 9.4. Коррозия за счет бегущих токов

Рассмотрим коррозионное разрушение закладных металлических конструкций (трубы, детали фундаментов, кабели) под действием утечки тока, например с трамвайного рельсового пути, который может иметь высокое электрическое сопротивление за счет плохо проводящих электрический ток стыков рельс.

В этом случае при хорошо проводящей влажной почве возможно разветвление тока, причем часть его пойдет через почву кратчайшим путем. На [рис. 9.4](#) показана схема ответвления тока с трамвайного рельса, который является обычно отрицательным полюсом (+ на проводе). На пути так называемого «блуждающего» тока может находиться металлическое сооружение – плохо изолированная труба. Примем условно, что электролит, пропитывающий почву, содержит ионы Cl^- , Fe^{3+} и Na^+ . Электроны, выходящие из металла (рельса), по электролиту перемещаться не могут, и в месте выхода их из рельса разряжаются ионы H^+ или Fe^{3+} (что может привести даже к наращиванию рельса выделившимся железом). Ионы хлора будут перемещаться по почве, подходить к трубе и, разряжаясь, переводить металл в раствор; на выходе электронов из металла (трубы) также не будет коррозии, тогда как на входе в рельс ионы хлора будут вызывать коррозию.

Таким образом, механизм электрохимической коррозии, определяемый разностью пассивных (катодных) и активных (анодных) участков, сводится к работе гальванического элемента, т. е. к направленному потоку электронов от анодных к катодным участкам.

Способы защиты от коррозии. Все методы защиты от коррозии можно условно разделить на две большие группы – *неэлектрохимические* (легирование металлов, защитные покрытия, изменение свойств коррозионной среды, рациональное конструирование изделий) и *электрохимические* (метод протекторов, катодная защита, анодная защита).

Легирование металлов – это эффективный, хотя и дорогой метод повышения коррозионной стойкости металлов, при котором в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, титан, вольфрам и др.

Защитные покрытия – это слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл.

Материалами для *металлических* защитных покрытий могут быть как чистые металлы (цинк, кадмий, алюминий, никель, медь, олово, хром, серебро и др.), так и их сплавы (бронза, латунь и т. д.). По характеру поведения металлических покрытий при коррозии их можно разделить на *катодные* (металл, имеющий более высокий электродный потенциал, чем защищаемый, например, на стали это Cu , Ni , Ag) и *анодные* (металл с меньшим потенциалом, например, цинк на стали). Катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия. В случае анодного покрытия растворяется более активный металл – анод, а защищаемый металл заряжается отрицательно и не корродирует. Но потенциалы металлов зависят от состава растворов, поэтому при изменении состава раствора



ра может меняться и характер покрытия. Так, покрытие стали оловом в растворе H_2SO_4 – катодное, а в растворе органических кислот – анодное.

Неметаллические защитные покрытия могут быть как неорганическими, так и органическими. Защитное действие таких покрытий сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды.

Изменение свойств коррозионной среды связано со снижением концентрации компонентов, опасных в коррозионном отношении, например, деаэрация (удаление кислорода), применение ингибиторов. Ингибиторами коррозии называют химические соединения или их композиции, присутствие которых в небольших количествах в агрессивной среде замедляет коррозию металлов, например, $NaNO_2$, K_2CrO_4 , Na_3PO_4 , диэтиламин ($C_2H_5)_2NH$, уротропин $N_4(CH_2)_4$, и др. Они адсорбируются на поверхности металла, образуя тонкие плёнки.

Рациональное конструирование изделий заключается в уменьшении числа опасных с точки зрения коррозии участков – сварных швов, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов, а также в специальной защите этих участков от коррозии.

Электрохимический метод защиты основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Электрохимическая защита осуществляется присоединением к защищаемой конструкции (корпус судна, подземный трубопровод), находящейся в среде электролита (морская, почвенная вода), металла с более отрицательным значением электродного потенциала – *протектора*. На [рис. 9.5](#) в качестве протектора выступает цинковый блок.

Сущность *катодной защиты* заключается в том, что защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод. Вспомогательный электрод растворяется $Me - m\bar{e} \rightarrow Me^{m+}$, а на защищаемом сооружении выделяется водород $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$.

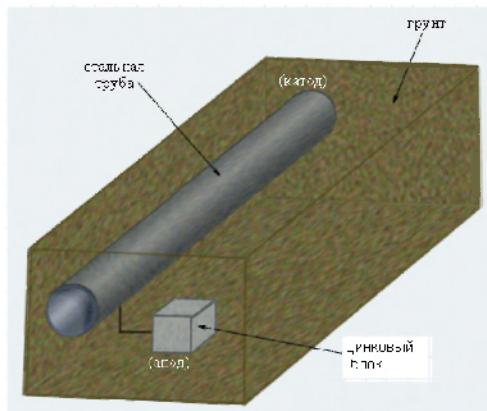


Рис. 9.5. Протекторная защита

Таким образом, изучение механизма коррозии позволяет разрабатывать разнообразные методы защиты от нее, выбор которых определяется приро-

дой защищаемого металла, параметрами коррозионной среды и экономическими соображениями.

9.4. Электролиз как электрохимический процесс

Прохождение постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита сопровождается направленным движением его ионов. Катионы перемещаются к катоду и восстанавливаются, а анионы – к аноду и окисляются.

При электролизе энергия электрического тока превращается в химическую, иначе говоря, осуществляется процесс, обратный происходящему в гальваническом элементе. Поэтому при электролизе анод заряжен положительно (A^+), а катод – отрицательно (K^-).

Электролиз определяют как совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита, в который погружены электроды.

Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от целого ряда факторов: состава электролитов, концентрации, материала электрода, режима электролиза (температура, сила тока).

- В зависимости от активности материала аноды подразделяют на
- 1) **активные** – материал анода легко окисляется (например, Fe, Zn, Cu);
 - 2) **инертные (пассивные)** – материал анода не окисляется (например, графит, платина, уголь); на инертном аноде окисляются анионы электролита.

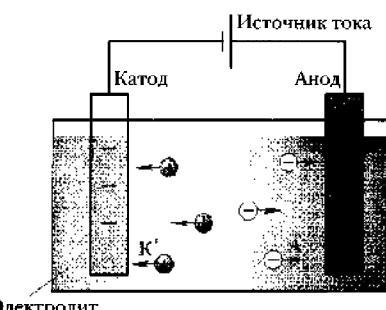


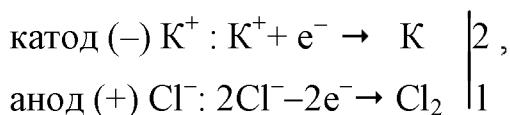
Рис. 9.6. Схема электролитической ячейки

Различают два типа электролиза – электролиз раствора электролита и электролиз расплава электролита.

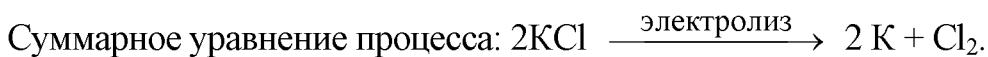
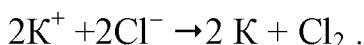
9.4.1. Электролиз расплава

В качестве примера рассмотрим электролиз расплава хлорида калия. Если в расплав соли KCl погрузить электроды и пропустить постоянный электрический ток, то ионы будут направленно двигаться к электродам: катионы K^+ – к катоду, анионы Cl^- – к аноду. На катоде протекает процесс вос-

становления ионов K^+ , а на аноде – процесс окисления хлорид-ионов Cl^- . Схематически весь процесс можно представить следующим образом:

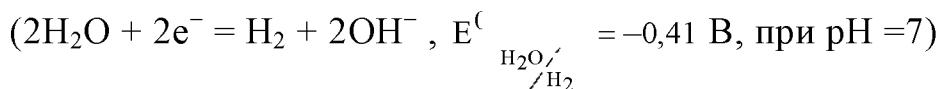


общее уравнение электролиза:

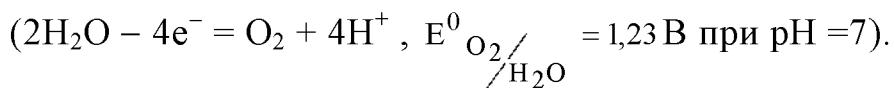


9.4.2. Электролиз водных растворов электролитов

Электролиз водных растворов электролитов усложняется участием в электродных процессах молекул воды, способных восстанавливаться на катоде



и окисляться на аноде



Кроме того, на электродах возможна и разрядка продуктов диссоциации воды – ионов H^+ и OH^- , относительная концентрация которых определяется средой.

Критериями, определяющими преимущества того или иного электрохимического процесса, служат величины окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих равновесных систем. В общем случае:

- на катоде легче всего будут восстанавливаться катионы с *наибольшим* значением электродного потенциала, а
- на аноде легче всего будут окисляться анионы или атомы с *наименьшим* значением электродного потенциала.

Упрощенно эту закономерность для качественного предсказания продуктов электролиза водных растворов электролитов на инертных электродах представляют нижеприведенными правилами.

Катодные процессы. Продукт восстановления зависит от значения электродного потенциала металла: чем больше алгебраическая величина электродного потенциала металла, тем легче его ионы восстанавливаются на катоде.



Поэтому возможны три варианта:

Li Rb K Ba Ca Na Mg	Al Mn Zn Cr Fe Co	Sn Pb H Cu Hg Ag Pt Au
Восстанавливаются молекулы воды $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ или $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	Совместное восстановление: $\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- = \text{Me}^0$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	Восстанавливается металл $\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- = \text{Me}^0$

Если электролит содержит катионы различных металлов, то при электролизе восстановление их на катоде протекает в порядке уменьшения стандартного электродного потенциала соответствующего металла. Так, из смеси, содержащей катионы Sn^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+} , сначала будут восстанавливаться катионы серебра ($\hat{A}_{\text{Ag}/\text{Ag}}^0 = 0,8 \text{ В}$), затем катионы олова ($\hat{A}_{\text{Sn}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$) и, наконец, катионы хрома ($E_{\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_7}^0 = -0,744 \text{ В}$).

Анодные процессы. Продукт окисления зависит как от материала анода, так и от природы окисляющихся ионов: чем меньше алгебраическая величина электродного потенциала аниона, тем легче он окисляется на аноде.

На *инертном аноде* выделяют два варианта:

В водных растворах	В щелочных растворах
окисляются анионы: $\text{R}-\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{S}^{2-}$ $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$ $2\text{R}-\text{COO}^- - 2\text{e}^- = 2\text{CO}_2 \uparrow + \text{R}-$ R	не окисляются анионы: $\text{F}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{CO}_3^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$, а окисляются молекулы воды: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

В концентрированных водных растворах кислородсодержащие анионы могут отдавать кислород или перестраиваться. Так, электролиз концентрированной серной кислоты приводит к образованию надсерной кислоты



A (+) : $2\text{HSO}_4^- - 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $E^0 = 2,011 \text{ В}$, что значительно превышает стандартный потенциал выделения кислорода $\hat{A}_{\text{O}_2/\text{O}_2}^0 = 1,23 \text{ В}$.

При *активном аноде* (Cu , Ag , Ni , Zn) идет растворение материала анода, например: $\text{Zn}_{(\text{анод})} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$.

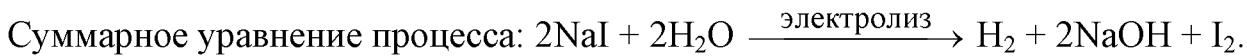
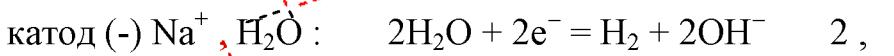


9.4.3. Примеры электролиза

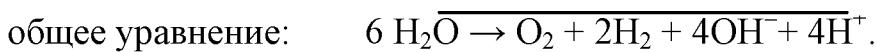
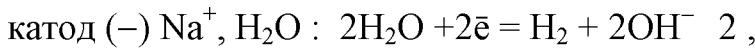
Пример 1. При электролизе водного раствора NaI на катоде будут восстанавливаться молекулы воды, так как $E^0_{H_2O/H_2} = -0,41\text{ В} > E^0_{Na^+/Na} = -2,71$.

Окисляются же на аноде иодид-ионы, так как $E^0_{I^-/I_2} = 0,536 < E^0_{O_2/O_2^=} = 1,23\text{ В}$.

Схематично это можно записать следующим образом:



Пример 2. Электролиз раствора сульфата натрия с инертными электродами (Pt). Схематически процесс может быть представлен так



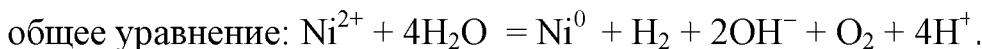
В прикатодном пространстве накапливаются ионы Na^+ и ионы OH^- , т. е. образуется щелочь, а около анода среда становится кислой за счет генерации H^+ . Суммарное уравнение процесса: $2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2 + 4\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Если катодное и анодное пространства не разделены перегородкой, то ионы OH^- и H^+ образуют воду, и тогда суммарное уравнение протекающих процессов выглядит следующим образом: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

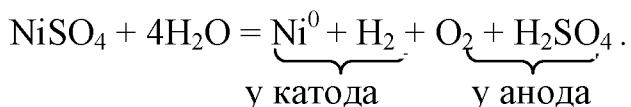
Итак, электролиз водного раствора Na_2SO_4 сводится к электролизу воды, а количество растворенной соли остается неизменным.

Пример 3. Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата никеля с угольными электродами и активным – никелевым электродом.

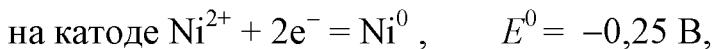
При электролизе водного раствора сульфата никеля на катоде одновременно осаждается никель и выделяется водород, так как потенциалы их разряда близки, а на аноде выделяется кислород. Электродные процессы можно описать следующим уравнениями:



Если катодное и анодное пространства не разделены перегородкой, то ионы 2OH^- и 2H^+ образуют $2\text{H}_2\text{O}$, и тогда суммарное уравнение электролиза



При электролизе водного раствора сульфата никеля с никелевыми электродами электродные процессы выражаются следующими уравнениями:



Таким образом, на катоде осаждается никель, а никелевый анод окисляется, т. е. процесс сводится к переходу никеля с анода на катод.

9.4.4. Количественные соотношения при электролизе

Между количеством выделившегося при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит электричества существует связь, которая находит отражение в двух законах Фарадея.

Согласно **первому закону Фарадея** масса веществ, выделившихся на электродах при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита.

Согласно **второму закону Фарадея** при пропускании одинакового количества электричества через растворы или расплавы различных электролитов масса веществ, выделяющихся на электродах, пропорциональна их химическим эквивалентам.

Оба закона Фарадея можно выразить общей формулой

$$m = I \cdot \frac{Q}{F} \cdot M_e$$

где m – масса вещества выделяющегося на электроде, г; Q ($I \cdot t$) – количество кулонов электричества, прошедшее через раствор; M_e – молярная масса эквивалентов вещества; F – число Фарадея – количество электричества (96 4800 Кл), необходимое для выделения на электроде 1 моля эквивалентов вещества. Электролиз расплава применяют для промышленного получения активных металлов (Na, Mg, Al, Li, Ca, Be, Tl), потенциал выделения которых из растворов более отрицателен, чем потенциал выделения водорода. Электролизом растворов получают и очищают ряд металлов, таких как Cu, Zn, Mn, Ni и др. (гидро- и электрометаллургия). Широко применим электролиз при нанесении металлических покрытий на изделия (гальваностегия), в получении металлических копий с рельефных предметов (гальванопластика), а также в получении различных продуктов (хлора, фтора, гидроксида натрия и др.) химической промышленности.



Контрольные вопросы и упражнения

1. Приведите примеры электрохимических систем, в которых энергия химической реакции превращается в электрическую.
2. Объясните, почему к электрохимическим системам относят гальванический элемент, щелочные аккумуляторы.
3. Объясните процессы, протекающие на катоде и аноде при работе медно-алюминиевого гальванического элемента.
4. Объясните причину возникновения электрического тока в концентрационных элементах. Приведите пример. Докажите расчетом.
5. Можно ли применять алюминий для защиты железных изделий? Объясните механизм этой защиты при нарушении покрытия.
6. Объясните сущность неэлектрохимической защиты металлов от коррозии.
7. В чем заключается электрохимическая защита металлов от коррозии?
8. Объясните сущность водородной и кислородной деполяризации.
9. Объясните электрохимическое разрушение металлических изделий в почве под действием «блуждающих» токов.
10. Приведите металлы, которые могут быть анодным и катодным покрытием медных изделий.
11. Объясните, почему знаки электродов при электролизе не совпадают со знаками электродов гальванического элемента
12. Напишите процессы, протекающие при электролизе водного раствора хлорида бария: а) на инертных анодах; б) на медном аноде.
13. Объясните, почему при электролизе раствора хлорида натрия на катоде натрий не выделяется.
14. Определите последовательность восстановления катионов в растворе, содержащих смесь ионов: Ni^{2+} , Zn^{2+} , In^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ .



МОДУЛЬ 2. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

РАЗДЕЛ 6. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Тема 10. Обзор химических свойств неметаллов и их соединений

10.1. Общая характеристика неметаллов

Неметаллы в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева представлены р-элементами с общей электронной конфигурацией $ns^2 np^{1-6}$ и двумя s-элементами (H и He).

Деление р-элементов на металлы и неметаллы имеет условный характер. В принципе все неметаллы при очень высоких давлениях можно перевести в металлическое состояние. Некоторые полиморфные модификации таких неметаллов, как C, P, As и Se, обладают высокой теплопроводностью, электрической проводимостью, металлическим блеском. В особую группу по свойствам среди неметаллов выделяют благородные газы (элементы VIIIА-группы) с полностью заполненными s- и p-атомными орбитальюми, обладающие высокой инертностью.

В периодах слева направо атомные и ионные радиусы неметаллов (по мере увеличения заряда ядра) уменьшаются, при этом энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность возрастают. Характерные неметаллам окислительная активность и неметаллические свойства по периоду усиливаются (рис.10.1). Так, для элементов 2-го периода радиусы атомов и относительная электроотрицательность (ОЭО) изменяются следующим образом:

	B	C	N	O	F
Радиус атомов, нм	0,091	0,077	0,071	0,066	0,064
ОЭО	2	2,5	3	3,5	4

В группах радиусы атомов и однотипных ионов в общем увеличиваются, неметаллические свойства ослабевают, а металлические – возрастают. При переходе от 2p-элементов к 3p-элементам энергия ионизации уменьшается, так как усиливается экранирование заряда ядер электронами, предшествующими внешним (рис 10.1).



Увеличение сродства к электро-
ну
окислительной активности

Увеличение
радиуса атомов
металлических свойств

Уменьшение
сродства к электрону
окислительной
активности

ПЕРИОД <i>n</i>	ГРУППА						
	IIIА	IVA	VА	VIA	VIIА	VIIIA	
1					H	He	
2	B	C	N	O	F	Ne	
3	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	p ¹	p ²	p ³	p ⁴	p ⁵	p ⁶	

Рис. 10.1. Положение неметаллов в Периодической таблице Д. И. Менделеева

На свойства неметаллов и их соединений оказывает влияние как появление новых подуровней на внешней электронной оболочке, так и заполнение подуровней внутренних оболочек. Элементы второго периода – B, C, N, O, F – резко отличаются от p-элементов нижеследующих периодов. Причина этого заключена в имеющемся у элементов третьего периода свободного d-подуровня, способного принимать p-электроны при их распаривании. Такие элементы, как азот, кислород и фтор, обладают ярко выраженной способностью участвовать в образовании водородных связей. Элементы третьего и последующих периодов эту способность почти теряют.

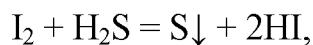
У неметаллов слева направо по периоду уменьшается способность к образованию положительных ионов с зарядом, отвечающим номеру группы. Способность же к образованию отрицательных ионов возрастает.

Такие элементы, как фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At, образующие главную подгруппу VII группы Периодической системы, называются *галогенами* (солеобразующими). Атомы галогенов в невозбужденном состоянии имеют пять электронов на p-подуровне (ns^2np^5), в том числе один неспаренный электрон. Присоединение электрона приводит к об-

разованию галогенид-ионов с устойчивой электронной структурой благородного газа ns^2np^6 . Фтор, обладающий самой высокой электроотрицательностью, в своих соединениях всегда находится в степени окисления (-1); остальные галогены проявляют различные степени окисления (от -1 до +7). Наименьший радиус атома в подгруппе галогенов – у фтора. В целом радиусы увеличиваются в ряду $F < Cl < Br < I < At$; в таком же порядке ослабевают неметаллические свойства и окислительная способность галогенов.

	F	Cl	Br	I
Радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133
Сродство атома к электрону, эВ	3,45	3,61	3,37	3,08
ОЭО	4.0	3.0	2.8	2.6

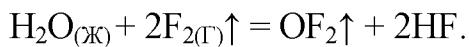
Высокой окислительной способностью обладают фтор, хлор и бром. Иод может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства:



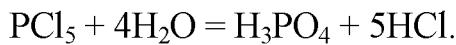
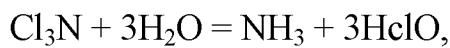
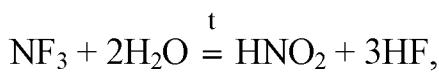
Все галогены, кроме фтора, в обычных условиях диспропорционируют в водных растворах. Эта способность уменьшается от хлора к астату.



Фтор разлагает воду при $t = 0 - 90^{\circ}C$



Галогены взаимодействуют между собой и с другими неметаллами, образуя полярные ковалентные молекулы, например, BrF_5 , PCl_5 , BF_3 , SF_6 , SiF_4 , BN и др. Для них характерен необратимый гидролиз



К элементам VIA-группы Периодической системы относят кислород O, серу S, селен Se, теллур Te и полоний Po. Первые четыре элемента имеют неметаллический характер, их объединяют под названием «халькогены», что означает «образующие руды». Последний элемент подгруппы – радиоактивный полоний – проявляет ярко выраженные металлические свойства, например, образует соли $Po(NO_3)_4$, $Po(SO_4)_2$, PoS . Атомы элементов подгруппы кислорода с конфигурацией валентных электронов $ns^2 np^4$ легко приобретают устойчивую



8-электронную структуру ns^2np^6 и проявляют степень окисления (-2). По величине электроотрицательности кислород уступает только фтору, поэтому в OF_2 степень окисления кислорода равна (+2), в соединениях со всеми другими элементами – (-2), в пероксидах – (-1). Степени окисления остальных элементов подгруппы кислорода могут иметь значения (+4) и (+6), причем для менее электроотрицательных элементов Se и Te стабильной является – (+4).

Физические и химические свойства халькогенов закономерно изменяются с увеличением порядковых номеров элементов: увеличивается радиус, уменьшается электроотрицательность и окислительная активность атомов, усиливаются восстановительные свойства атомов со степенью окисления (-2).

	O	S	Se	Te
Радиус атома, нм	0,066	0,104	0,117	0,137
ОЭО	3,5	2,6	2,5	2,1

Реакции диспропорционирования характерны только для серы и селена



К неметаллам VA-группы периодической системы относятся азот (N), фосфор (P) и мышьяк (As). Общая электронная конфигурация их невозбужденных атомов – ns^2np^3 . Атомы фосфора и мышьяка за счет перехода s-электрона на d-подуровень внешнего уровня проявляют в своих соединениях степень окисления (+5). Атом азота не имеет d-подуровня, поэтому для образования кислородсодержащих соединений, в которых его степень окисления равна (+5), он отдает один электрон с 2s-подуровня атому кислорода, приобретая заряд (+1). Это осуществляется, например, в азотной кислоте. Степень окисления (+3) реализуется в соединениях с более электроотрицательными элементами (фтором, кислородом, хлором), степень окисления (-3) – с водородом и металлами. Устойчивость степеней окисления (-3) и (+5) сверху вниз по группе уменьшается, а (+3) – возрастает. Неметаллические свойства у элементов подгруппы азота выражены слабее, чем у галогенов и халькогенов.

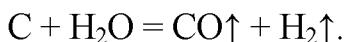
К неметаллам IVA-группы относятся элементы углерод (C) и кремний (Si), с конфигурацией валентных электронов ns^2np^2 . В своих соединениях они имеют, как правило, две степени окисления – (+2) и (+4). Вследствие малого сродства их атомов к электрону, они не склонны к образованию отрицательных ионов, хотя ионы C^{4-} обнаружены в кристаллах Al_4C_3 , а ионы C_2^{2-} в кристаллах CaC_2 . Их высокая энергия ионизации не способствует образованию положительных ионов, поэтому со многими элементами углерод и кремний образуют соединения с ковалентными связями.

Углерод способен образовывать бесконечно большое количество органических соединений. В состоянии sp^3 -гибридизации – это гомологический ряд алканов с общей формулой C_nH_{2n+2} , в состоянии sp^2 -гибридизации – алкены C_nH_{2n} , в состоянии sp -гибридизации – алкины C_nH_{2n-2} . Для кремния связи Si – H

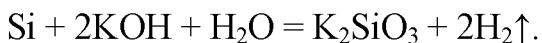


и Si – Si значительно слабее подобных связей для углерода, однако у кремния широко распространено образование цепей – O –Si – O – Si – , входящих в структуры силикатов.

Углерод и кремний при нагревании реагируют с водяным паром



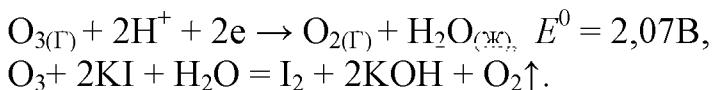
В отличие от других неметаллов C и Si в щелочной среде не диспропорционируют, но с расплавами и водными растворами щелочей кремний взаимодействует



В виде простых веществ неметаллы не имеют металлического блеска, хрупки в кристаллическом состоянии, многие интенсивно окрашены, электрическая проводимость и теплопроводность их (кроме графита) незначительны, температуры плавления и кипения охватывают широкий диапазон значений (гелий He, $t_{\text{пп.}} = -271^{\circ}\text{C}$ при давлении 3 МПа; графит C, $t_{\text{пп.}} = 3750^{\circ}\text{C}$ при давлении 12 МПа).

Многие неметаллы существуют в виде нескольких *аллотропных* модификаций. Так, для углерода известны формы – алмаз, графит, карбин, фуллерен; для серы – ромбическая, моноклинная, пластическая; для фосфора – белый, красный, черный; для кислорода – озон O_3 .

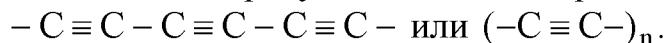
Озон принадлежит к очень сильным окислителям



Алмаз – метастабильная модификация углерода, самое твердое из всех природных веществ. Алмаз плохо проводит тепло и практически не проводит электрический ток. Большая его твердость обусловлена особой структурой атомной кристаллической решетки. Каждый атом углерода в кристаллической решетке алмаза соединен ковалентной связью с четырьмя атомами углерода, расположенными в углах правильного тетраэдра.

Графит – проводит электрический ток, тугоплавок, поэтому его применяют для изготовления электродов и огнеупорных тиглей, мягок. В графите атомы углерода находятся в углах правильных шестиугольников, расположенных в параллельных плоскостях. Расстояние между двумя плоскостями значительно больше, чем между атомами, лежащими в одной плоскости, поэтому графит расщепляется на тонкие чешуйки. Кристаллическую решетку графита считают переходной между молекулярной и металлической решетками.

Карбин – его кристаллы состоят из линейных цепочек углеродных атомов, соединенных чередующимися одинарными и тройными связями



Обладает полупроводниковыми свойствами.

Фуллерены – четвертая модификация углерода. Наиболее известна молекула C_{60} , она имеет сферическую форму и построена из соединенных между собой пяти- и шестизвездных циклов, содержащих углерод как в состоянии sp^3 -, так и sp^2 -гибридизации. Выделены и другие фуллерены (C_{70} , C_{76} , C_{36} и т. д.). За открытие фуллеренов в 1996 году получена Нобелевская премия по химии.

Сера – при обычных условиях является ромбической формой. Моно-клинная сера образуется при нагревании ромбической серы выше 96°C . Если кипящую серу вылить в холодную воду, то образуется пластическая сера, напоминающая сырой каучук; со временем она снова переходит в ромбическую серу.

Фосфор также имеет несколько аллотропных модификаций: белый, красный, черный и др.

Белый фосфор – на воздухе самовоспламеняется, очень ядовит.

Красный фосфор – не ядовит, не светится в темноте, воспламеняется при температуре выше 260°C .

Черный фосфор – образуется при нагревании красного фосфора под давлением 1000 МПа. Это твердое вещество, проводящее электрический ток, похожее на графит.

10.2. Распространение в природе и способы получения

Наиболее активные неметаллы встречаются в природе в виде соединений. Основные минералы, содержащие фтор, – флюорит CaF_2 , криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2$; хлор – галит NaCl , сильвин KCl , карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. Основные запасы серы сосредоточены в минерале пиrite FeS_2 , халькопирите CuFeS_2 , галените PbS , фосфора в рудах – фторапатите, фосфорите $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, мышьяка – в сульфидах, аурипигменте As_2S_3 и мышьяковистом колчедане FeAsS .

Формы нахождения углерода и кремния в природе многообразны, наиболее распространены минералы: кальцит CaCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, магнезит MgCO_3 , сидерит FeCO_3 , кремнезем SiO_2 , силикаты земной коры – слюды, глины, асбест.

В морской воде и водах соленых озер содержатся хлор, бром, иод, бор. В свободном виде в природе встречаются углерод (алмазы, графит, карбины), сера, в небольших количествах мышьяк.

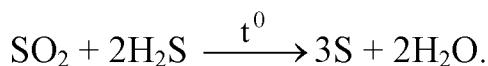
Основные запасы азота 75,6 мас.% и кислорода 23,1 мас.% сконцентрированы в атмосфере.

Фтор и хлор получают путем электролиза из соединений (расплава KHF_2 или раствора NaCl). Бром и йод в промышленности получают из золы морских растений и из воды некоторых соленых озер.

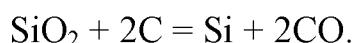
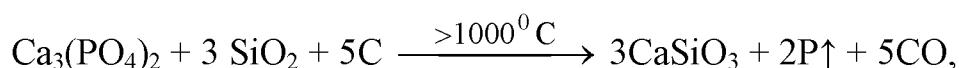
Газообразные O_2 и N_2 получают фракционной перегонкой жидкого воздуха.

Серу выплавляют из природных залежей, а также из отходящих газов металлургического и нефтехимического производства

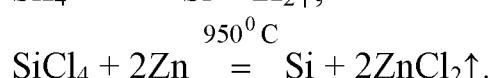
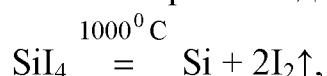




Процесс получения белого фосфора и кристаллического кремния можно представить следующими уравнениями:



Особо чистый кремний для полупроводниковой техники производят так



10.3. Важнейшие соединения неметаллов

Широкое практическое применение в металлургии имеют как сами неметаллы, так и их многочисленные соединения.

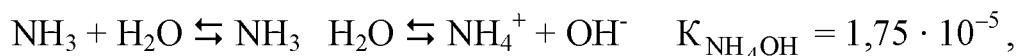
10.3.1. Водородные соединения неметаллов

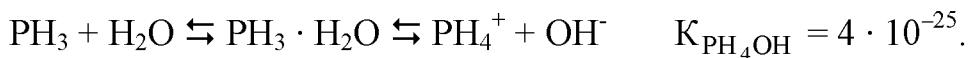
В ряду водородных соединений неметаллов одного периода $\text{CH}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$ степень окисления элементов C, N, O и F возрастает ($-4, -3, -2, -1$), длина связи уменьшается. Ее характер изменяется от слабополярной у метана до сильно полярной у фтороводорода HF, поэтому устойчивость соединений в рассмотренном ряду растет. Соединения, у которых способность образовывать водородные связи за счет неподеленных электронных пар выражена слабо, как правило, газы (NH_3), с наличием более прочных водородных связей – жидкости (H_2O , HF). В ряду $\text{PH}_3 - \text{H}_2\text{S} - \text{HCl}$ фосфин обладает очень слабыми основными свойствами, водный раствор H_2S – слабая кислота, HCl – сильная кислота, т. е. кислотные свойства гидридов неметаллов по периоду усиливаются.

Изменение свойств водородных соединений неметаллов по группе тоже имеет ряд закономерностей.

Водные растворы галогенидов водорода – кислоты. Связь в молекулах полярная, причем в ряду HF – HCl – HBr – HI длина связи увеличивается, прочность и полярность ее ослабевают, сила кислот и восстановительная активность в этом ряду возрастают. Подобным образом изменяются свойства водородных соединений VIA группы: $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$. Растворы H_2Se и H_2Te – более сильные кислоты, чем сероводородная кислота.

При растворении в воде водородных соединений неметаллов VA группы аммиака NH_3 и фосфина PH_3 происходит частичное взаимодействие с ней:

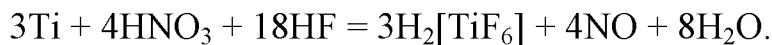




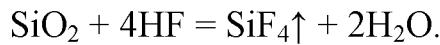
Рассмотренные равновесия смещены влево, концентрация образующихся при диссоциации гидроксид-ионов невелика, основные свойства сверху вниз по группе уменьшаются.

Из наиболее важных водородных соединений неметаллов следует отметить галогеноводороды.

Раствор фтороводорода в воде называют *фтороводородной* или *плавиковой кислотой*. В отличие от других галогеноводородных кислот, плавиковая кислота относится к слабым кислотам. Однако в присутствии сильных окислителей в ней растворяются многие редкие металлы, которые с другими кислотами не реагируют (Ti, Zr, Nb, Ta и др.).

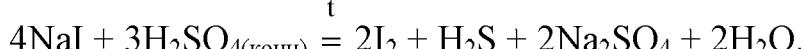
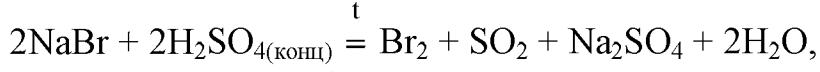
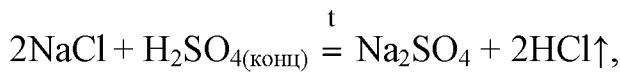


Фтороводород и плавиковая кислота реагируют с диоксидом кремния SiO_2 с образованием летучего фторида кремния



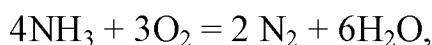
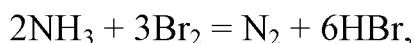
Эта реакция лежит в основе разрушения (травления) стекол.

Увеличение восстановительных свойств галогенид-ионов в ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ характеризуют процессы их взаимодействия с концентрированной серной кислотой



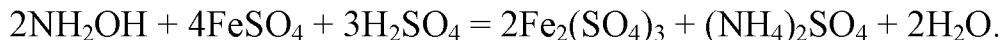
Хлорид-ионы не восстанавливают $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, бромид-ионы восстанавливают ее до S(+4), а иодид-ионы восстанавливают до S(-2).

Азот образует с водородом соединения – аммиак NH_3 , гидразин N_2H_4 , гидроксиламин NH_2OH и др. Первые два соединения относятся к сильным восстановителям

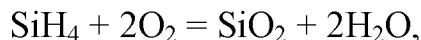


Гидроксиламин проявляет окислительно-восстановительную двойственность – в щелочной среде это восстановительные свойства, в кислой среде – окислительные





Гидриды остальных неметаллов проявляют восстановительные свойства



10.3.2. Кислородсодержащие соединения неметаллов

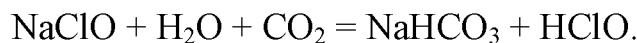
Рассмотрим их свойства на примере кислородсодержащих соединений галогенов.

Среди них наибольшее значение для практического применения имеют кислородсодержащие кислоты хлора и их соли, причем кислоты оказываются менее устойчивыми, чем их соли.

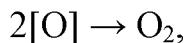
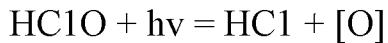
Кислота состава HCIO в свободном состоянии не выделена. Ее называют гипохлористой (хлорноватистой) кислотой, а соли – *гипохлоритами*. Водный раствор кислоты получают при взаимодействии хлора с водой



Эта кислота настолько слабая ($K = 4 \cdot 10^{-8}$), что даже угольной кислотой вытесняется из растворов гипохлоритов:



Хлорноватистая кислота нестойка, а в водном растворе распадается под действием света

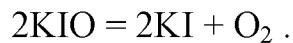


где $[\text{O}]$ – активный атомарный кислород (моноокислород), усиливающий окислительные свойства кислоты.

При нагревании анионы ΓO^- (где Γ – любой галоген) легко диспропорционируют



или распадаются, выделяя кислород

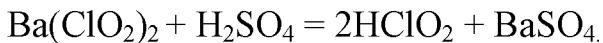


В ряду кислородсодержащих кислот $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$ их сила уменьшается вследствие роста радиуса атомов галогенов, что сопровождается ослаблением ковалентной связи $\text{O} - \Gamma$. Окислительные свойства HGO в ряду от Cl к I также уменьшаются, хотя производные Br (+1) и I (+1) тоже



сильные окислители. Относительная устойчивость кислот в этом ряду возрастает. Кислоты являются более сильными окислителями, чем их соли.

Кислота HClO_2 называется хлористой, а ее соли – хлоритами. Обычно ее получают действием серной кислоты на хлорит бария



При нагревании хлорноватистой кислоты легко протекает ее разложение с образованием хлорноватой кислоты HClO_3 :



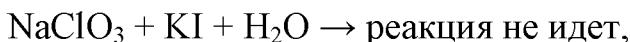
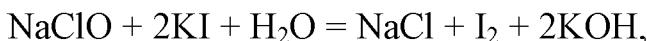
Ее соли называются хлоратами. Если через горячий раствор щелочи пропускать хлор, то образуется KClO_3 , т. е. идет более глубокое окисление:



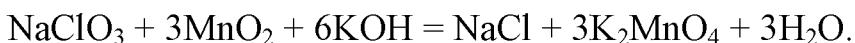
Хлорноватая кислота в свободном состоянии не выделена, но в отличие от HClO и HClO_2 известны ее концентрированные растворы (до 40 мас. %). Она является сильной кислотой, по окислительной активности HClO_3 уступает HClO_2 .

Хлорная кислота HClO_4 – бесцветная жидкость, способная взрываться, но ее водные растворы устойчивы. Она самая сильная из всех известных кислот.

Таким образом, окислительная активность ионов в ряду $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ уменьшается. Гипохлориты вступают в окислительно-восстановительное взаимодействие в любой среде, хлораты – только в сильнокислой среде



В расплавах хлораты ведут себя как сильные окислители и в щелочной среде



Окислительная же способность иона ClO_4^- в растворах практически не проявляется.



Сравнение свойств кислородных кислот галогенов дано на схеме ([рис. 10.2](#)).



Усиление окислительных свойств

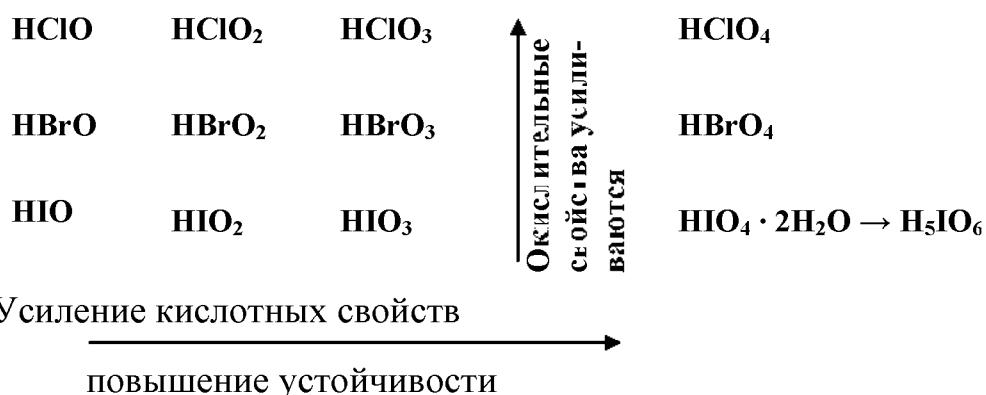


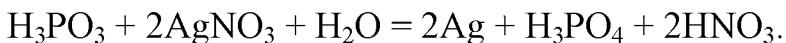
Рис. 10.2. Сравнение свойств кислородных кислот

Разбавленные водные растворы HClO_4 и HBrO_4 теряют окислительную активность, иодная кислота H_5IO_6 сильный окислитель, но является более слабой кислотой ($pK_{\text{a1}} = 3,2$).

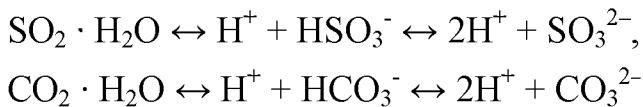
Соответствующие оксидам остальных неметаллов кислоты различают по силе и устойчивости.

Ряд кислот, соответствующих высшим оксидам, – азотная HNO_3 , серная H_2SO_4 , дисерная $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – устойчивые соединения, обладающие окислительными свойствами, сильные электролиты. Окислительные свойства HNO_3 и H_2SO_4 рассмотрены выше. Оксид P_2O_5 интенсивно поглощает воду, образуя смесь фосфорных кислот состава $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Простейшая из них ортофосфорная H_3PO_4 – кислота средней силы. Это твердое вещество, не проявляющее выраженных окислительных свойств.

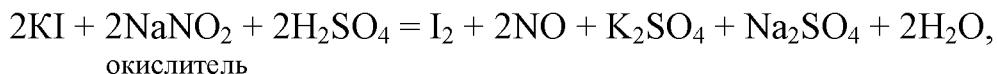
Известна фосфористая кислота H_3PO_3 . Это средней силы кислота, сильный восстановитель. Она способна восстанавливать малоактивные металлы из соединений



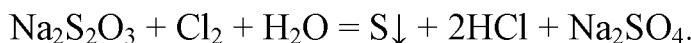
К слабым электролитам относят кремниевые кислоты состава $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($m > 1$ для поликремниевых кислот), азотистую HNO_2 , угольную H_2CO_3 и сернистую H_2SO_3 кислоты. Две последние кислоты существуют только в водных растворах



Соли азотистой и сернистой кислот устойчивы и проявляют окисительно-восстановительную двойственность, но восстановительные свойства преобладают



Известна тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в водных растворах она проявляет свойства сильной кислоты, распадается при получении. Это сильный восстановитель. Ее свойства обусловлены наличием атомов серы в двух разных степенях окисления (+6 и -2). Наличие S^{2-} определяет восстановительные свойства $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - иона



Контрольные вопросы и упражнения

1. Какова основность ортофосфорной кислоты?
2. Укажите частицы, существующие в растворе угольной кислоты.
3. В чем причина аномальных свойств атомов фтора среди галогенов?
4. Рассмотрите, как изменяется сила кислородосодержащих кислот серы, селена и теллура.
5. Какие соли образуются при пропускании SO_2 в раствор щелочи?
6. Что называется хлорной водой? Чем обусловлено отбеливающее действие хлорной воды?
7. Объясните, как меняется сила кислородосодержащих кислот НГО в ряду $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$.
8. Как изменяются энергия ионизации, сродство к электрону, электропотенциал ионизации в ряду: $\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I} - \text{At}$?
9. Объясните, почему в ряду галогенов от F до I сила кислот НГ возрастает.
10. Почему стандартные ОВ-потенциалы процессов $\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$ уменьшаются от фтора к йоду?
11. Укажите функцию реагента PH_3 в реакции взаимодействия его с KMnO_4 в кислой среде?

Тема 11. Комплексные соединения

11.1. Основные понятия координационной теории

Практическая значимость комплексных или координационных соединений в природе, промышленности и особенно в металлургии велика.

В горно-металлургической промышленности комплексные соединения широко применяются при флотационном обогащении руд, получении гальванических покрытий, экстракционном выделении металлов, защите металлов от коррозии, при анализе руд, минералов, промпродуктов, в тонкой тех-



нологии редких металлов и т. д. Они играют важнейшую роль в природе, прежде всего, в ферментативных и фотохимических процессах, перенося кислорода с помощью гемоглобина крови по организму и во многих других процессах.

Объяснение природы комплексных соединений и их строения дает координационная теория, основные положения которой были разработаны А. Вернером.

Комплексными называют соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе и расплаве. Такое определение, конечно, не исчерпывает существа проблемы и применимо лишь в известных пределах.

В комплексном соединении различают *комплексообразователь* – центральный атом или ион внутренней сферы, вокруг которого координированы молекулы или ионы, называемые *лигандами*. Комплексообразователь и лиганды составляют *внутреннюю сферу*, её принято при написании заключать в квадратные скобки. Если внутренняя сфера имеет заряд, комплексное соединение имеет *внешнюю сферу* – противоионы, стоящие вне квадратных скобок. Например, в комплексных соединениях $K_2[BeF_4]$, $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ внутреннюю сферу составляют группировки атомов (комплексные ионы) $[BeF_4]^{2-}$ и $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, а внешнюю сферу – соответственно ионы K^+ и Cl^- . В первом комплексном соединении комплексообразователем является ион Be^{2+} , лигандами ионы F^- , во втором комплексообразователь – ион Zn^{2+} , лиганды – молекулы аммиака NH_3 . Если внешняя сфера отсутствует, комплексное соединение является неэлектролитом – $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Роль комплексообразователя может играть любой элемент периодической системы. В соответствии со своей химической природой неметаллы элементы обычно дают анионные комплексы, а типичные металлы – катионные комплексы. У щелочных и щелочно-земельных металлов способность к образованию комплексных соединений с неорганическими лигандами выражена слабо. Имеющиеся немногочисленные комплексные ионы являются катионными, например $[Sr(H_2O)_6]Cl_2$, $[Ca(NH_3)_8]Cl_2$. Для элементов с амфотерными свойствами характерно образование как катионных, так и анионных комплексов, например $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $K[Al(OH)_4]$.

Таким образом, в качестве центрального атома или иона-комплексообразователя могут выступать:

- положительные ионы d-, f-, реже р-металлов, например Pt^{2+} , Pt^{4+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , La^{3+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} и др.;
- нейтральные атомы металлов, относящиеся к d-элементам: Mn, Fe, Cr, Co, Ni, а также атомы инертных газов (р-элементов).

Лигандами могут быть:

- отрицательные ионы: Cl^- , OH^- , CN^- , NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SCN^- , $C_2O_4^{2-}$ и др.,
- полярные молекулы: H_2O , NH_3 , CO , NO , N_2H_4 и др.,
- неполярные, но легко поляризующиеся молекулы.



Важнейшей характеристикой комплексообразователя является *координационное число* – это число химических связей, которые комплексообразователь образует с лигандами.

Координационные числа могут принимать значения от 1 до 12, но в 95 % известных комплексных соединениях координационные числа равны 4 или 6, что соответствует наиболее выгодному пространственному расположению лигантов относительно комплексообразователя.

К основным факторам, определяющим значение координационного числа, относятся:

1. Природа комплексообразователя и лигандов:

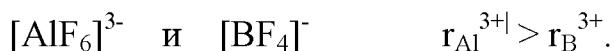


Из приведенных примеров видно, что, несмотря на одинаковый заряд центральных ионов Co^{2+} и Cu^{2+} , их координационные числа разные (6 и 4). Для одного комплексообразователя (Cu^{2+}) в зависимости от природы лиганда (NH_3 и En) оказываются разные координационные числа (4 и 6).

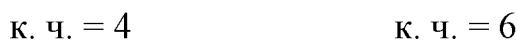
2. Заряд иона комплексообразователя (чем больше заряд иона комплексообразователя, тем выше координационное число)



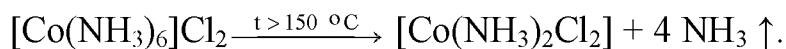
3. Радиус комплексообразователя и лигандов (чем больше радиус комплексообразователя и меньше радиус лиганда, тем, как правило, выше координационное число)



4. Природа внешнесферных ионов (увеличение размера внешнесферного аниона способствует повышению координационного числа центрального атома)



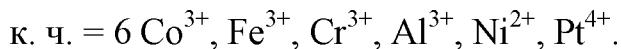
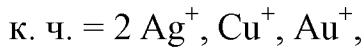
5. Повышение температуры может приводить к снижению координационного числа:



Координационное число зависит от многих параметров, в том числе от условий образования комплексов – концентрации реагирующих веществ, природы растворителя, температуры, поэтому зачастую выступает величиной переменной. Оно всегда больше степени окисления центрального атома, не-



редко в два раза. Ниже приведены некоторые комплексообразователи, проявляющие координационные числа 2, 4, 6.



Координационное число выше 6 у элементов первых пяти периодов системы Д. И. Менделеева встречается крайне редко, но для f-элементов характерны более высокие значения к. ч. – 8 или 9.

Большинство лигандов занимает одно место во внутренней координационной сфере и связано с комплексообразователем одной σ -связью. Такие лиганды называются монодентатными. Это молекулы воды, амиака, однозарядные ионы (OH^- , Cl^- , NO_3^- , CN^-) и т. д. Некоторые лиганды связаны с центральным атомом посредством двух и более связей, они занимают 2, 3 или большее число координационных мест и называются соответственно би-, три- или в общем полидентатными лигандами. Следует различать понятия "координационное число" и "координационная емкость". Первое характеризует комплексообразователь, второе – количество мест во внутренней сфере центрального атома, занимаемых каждым лигандом. Так, для комплексного соединения $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ координационная емкость лиганда $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ равна 2, а соответственно координационное число Cr^{3+} равно 6.

В комплексном соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ следует определять такие структурные единицы:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ – внутренняя сфера или комплексный катион;

SO_4^{2-} – внешнесферный лиганд или противоион;

NH_3 , Cl^- – внутрисферные лиганды;

координационное число Co^{3+} – 6;

координационная емкость лигандов NH_3 и Cl^- – 1.

Способность элементов к комплексообразованию с позиций электростатических представлений связана с поляризационными явлениями. Чем большей поляризационной способностью обладает ион при одновременно выраженной поляризуемости, тем более прочные связи с лигандами он образует и, следовательно, ярче выражена его способность к комплексообразованию. Наибольшая комплексообразующая способность приходится на элементы середины периодов. Объясняется это тем, что элементы начала периода (обычно катионы) имеют большой радиус и малый заряд иона; это ведет к недостаточной поляризующей способности. Неметаллические элементы конца периода являются анионами. Они имеют большой радиус и легко поляризуются, поляризующая способность у них выражена слабо. Таким образом, вдоль периода способность элементов к комплексообразованию сначала растет (уменьшается радиус, увеличивается заряд иона), достигает максимума у элементов середины периода, затем падает.



Для элементов IA-группы, обладающих наименьшей склонностью к комплексообразованию, известны лишь единичные комплексы с неорганическими лигандами – $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$.

11.2. Классификация комплексных соединений

Большое многообразие комплексных соединений и их свойств не позволяет создать их единую классификацию.

Принято деление комплексных соединений на определенные группы.

По знаку заряда комплексного иона различают комплексы:

- катионные – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{SO}_4$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{Cl}_3$;
- анионные – $\text{Ca}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]_2^-$;
- нейтральные (соединения неионного характера) – $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]^0$;
- соединения с комплексным катионом и комплексным анионом – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{4+}[\text{PdCl}_6]^{4-}$.

По природе лигандов выделяют:

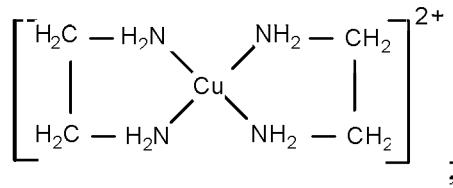
- аммиакаты (лиганды – NH_3) – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$;
- аквакомплексы (лиганды – H_2O) – $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$;
- гидроксокомплексы (лиганды – OH^-) – $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$;
- карбонилы (лиганды – CO) – $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;
- ацидокомплексы (лиганды – кислотные остатки неорганических и органических кислот) – $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$;
- смешаннолигандные комплексы – $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_6(\text{OH})]\text{NO}_3$.

По составу внешней сферы, т. е. по принадлежности к определенному классу соединений, комплексы делятся на:

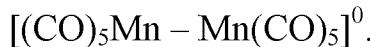
- комплексные кислоты – $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$;
- комплексные основания – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;
- комплексные соли – $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$.

По внутренней структуре комплексных соединений различают:

- комpleксы с монодентатными лигандами – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $\text{Na}[\text{AlF}_6]$;
- циклические или хелатные комплексы, содержащие би- или другие полидентатные лиганды

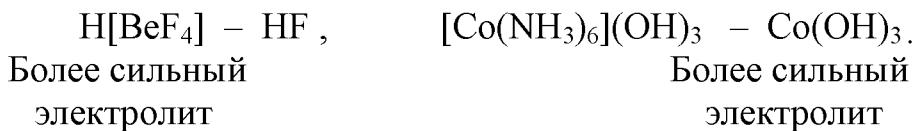


- полиядерные комплексы, содержащие два и более центральных атома



Комплексообразование усиливает кислотные или основные свойства, так как увеличение радиуса комплексного иона приводит к уменьшению прочности связи его с внешней сферой, т. е. к увеличению способности к диссоциации

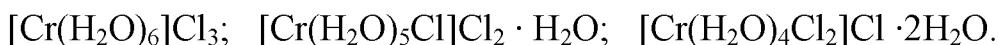




11.3. Изомерия комплексных соединений

Явление изомерии заключается в существовании нескольких соединений с одинаковым химическим составом, но различающихся по химическим и физическим свойствам: цвету, форме кристаллов, растворимости, термической устойчивости, спектральным характеристикам и т. д. Различают гидратную, ионизационную, координационную, геометрическую, оптическую изомерию и др.

Гидратная изомерия проявляется в неодинаковом распределении молекул воды между внутренней и внешней сферами, например, гексагидрат хлорида хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ способен существовать в форме трех модификаций:



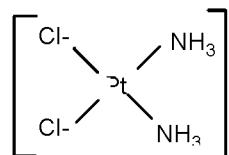
Ионизационная изомерия состоит в неодинаковом распределении кислотных остатков между внутренней и внешней сферами комплекса без изменения его состава и молярной массы. Кристаллы ионизационных изомеров имеют различную окраску, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ имеет красно-фиолетовый цвет, а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ – красный. Их водные растворы отличаются по химическим свойствам.

Координационная изомерия может возникнуть в случае, если оба иона соли комплексные, и лиганды по-разному распределены между центральными атомами. Примерами могут служить соединения

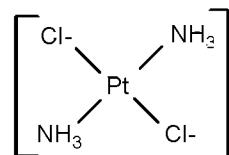


Геометрическими изомерами называют вещества, имеющие одинаковый состав, но различное расположение лигандов в пространстве относительно комплексообразователя. Например, соединения с координационным числом равным четырем имеют цис- и транс-изомеры.

Так, для соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ характерны два геометрических изомера



Цис-изомер



Транс-изомер



Цис-изомер является известным противораковым препаратом, транс-изомер такой активностью не обладает.

При увеличении числа неодинаковых лигандов число геометрических изомеров растет.

Оптические изомеры – вещества, сходные по физическим и химическим свойствам, но вращающие плоскость поляризованного луча один вправо, другой влево. Молекулы оптических изомеров, или антиподов, относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению (их невозможно совместить в пространстве).

11.4. Природа химической связи в комплексных соединениях

Для объяснения образования и свойств комплексных соединений в настоящее время применяют ряд теорий. Основные из них – метод валентных связей (МВС), теория кристаллического поля (ТКП) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

Метод валентных связей. Теория валентных связей была первой приближенной квантово-механической теорией, используемой для объяснения природы химической связи в комплексных соединениях. В основе этой теории лежит представление о том, что координационная связь ковалентна, причем образуется по донорно-акцепторному механизму. Лиганды, предоставляющие электронные пары, являются донорами; комплексообразователи, предоставляющие свободные орбитали, – акцепторами. Мерой прочности связи служит степень перекрывания электронных орбиталей комплексообразователя и лигандов. Орбитали комплексообразователя, участвующие в образовании связей с лигандами, предварительно гибридизуются. Вакантные гибридные орбитали, число которых соответствует координационному числу комплексообразователя, располагаются вокруг последнего таким образом, чтобы занявшим их электронные пары лигандов находились как можно дальше друг от друга. Каждому виду гибридизации отвечает своя структура комплекса. При наличии неспаренных электронов комплексы обладают парамагнитными свойствами, а при их отсутствии – диамагнитными.

Рассмотрим примеры описания структур некоторых комплексов с позиций метода валентных связей.

1) Структура катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ – диамагнитный.

Электронная конфигурация комплексообразователя – иона Cu^+ : $4s^0 3d^{10}$ (атома Cu – $4s^1 3d^{10}$). Заполненный электронами $3d^{10}$ -подуровень в гибридизации не участвует. Гибридизации подвергаются одна 4s- и одна 4p- АО. Такой sp-гибридизации отвечает линейная структура катиона. Образовавшиеся две sp-гибридные орбитали одинаковой энергии заселяются электронными парами полярных молекул аммиака ($: \text{NH}_3$). [рис.11.1](#).



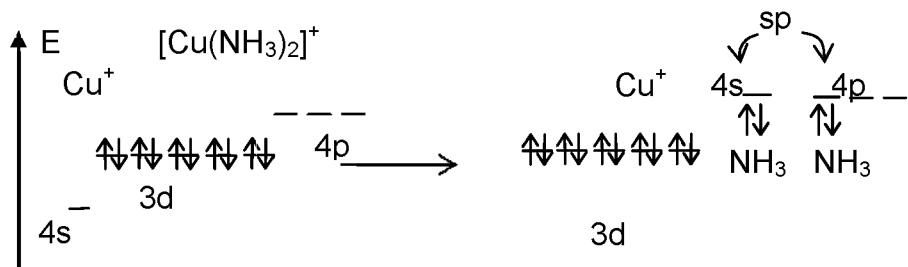


Рис. 11.1. Гибридизация атомных орбиталей при образовании комплексного иона Cu (I)

2) Структура катиона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – парамагнитный.

Основное состояние комплексообразователя – иона Ni^{2+} : $4s^0 3d^8$ (атома Ni – $4s^2 3d^8$).

В соответствии с числом лигандов (к. ч. = 4) гибридизации подвергаются одна 4s- и три 4p- АО. Такому типу гибридизации (sp^3) отвечает тетраэдрическая структура парамагнитного катиона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ рис. 11.2.

3) Структура аниона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ – диамагнитный.

В отличие от предыдущего парамагнитного катиона в диамагнитном анионе $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ происходит спаривание двух d-электронов комплексообразователя. При гибридизации энергия вакантной 3d- АО становится равной энергиям валентных 4s- и 4p- АО. Гибридизация будет иной – dsp^2 , ей отвечает квадратная структура аниона [рис. \(11.2\)](#).

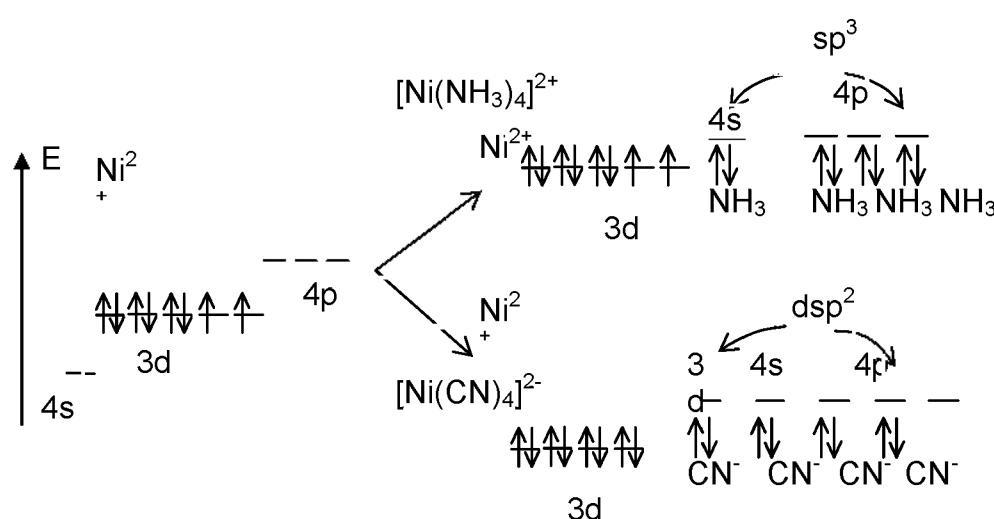


Рис. 11.2. Гибридизация атомных орбиталей при образовании парамагнитных и диамагнитных комплексов Ni (+2)

Расход энергии на предварительное спаривание электронов на d-орбитали перекрывается энергией выделяющейся за счет образования устойчивых химических связей в комплексе. Если в гибридизации комплексообразователя участвуют орбитали только внешнего уровня, то такой комплекс называют внешнеорбитальным (высокоспиновым). Если гибридизации предш-

ствует спаривание электронов, а в гибридизации участвуют внутренние d-орбитали – внутриорбитальным (низкоспиновым). Ниже приводятся важнейшие случаи гибридизации, встречающиеся в комплексных соединениях, и соответствующие им пространственные конфигурации комплексов ([табл 11.1](#))

.Таблица 11.1

Пространственная конфигурация комплексов

Координационное число	Тип гибридизации комплексообразователя	Пространственная структура
2	sp	Линейная
4	sp ³ , d ³ s	Тетраэдрическая
4	dsp ²	Квадрат
5	dsp ³	Тригональная бипирамида Квадратная пирамида
6	sp ³ d ² , d ² sp ³	Октаэдр

При всей своей простоте и наглядности теория валентных связей не всегда может объяснить магнитные и оптические свойства комплексов.

Теория кристаллического поля. В теории поля лигандов предполагается, что между лигандами и комплексообразователями происходит сложное электростатическое взаимодействие. С одной стороны, имеются силы притяжения между положительно заряженными ионами комплексообразователя и отрицательно заряженными лигандами или полярными молекулами лиганда. С другой – отрицательно заряженные лиганда или дипольные молекулы отталкиваются друг от друга, а также от внешних электронов комплексообразователя. Лиганды располагаются вокруг комплексообразователя таким образом, чтобы силы притяжения были максимальны, а силы отталкивания минимальны. Лиганды оказывают влияние на энергетическое состояние d-электронов у комплексообразователя. Энергия d-орбиталей рис. 11.3, расположенных вдоль осей x и y ($d_{x^2-y^2}$) и z (d_{z^2}), возрастает, а энергия d-орбиталей, направленных между осями, уменьшается, т. е. происходит расщепление d-подуровня на величину, обозначаемую через Δ .



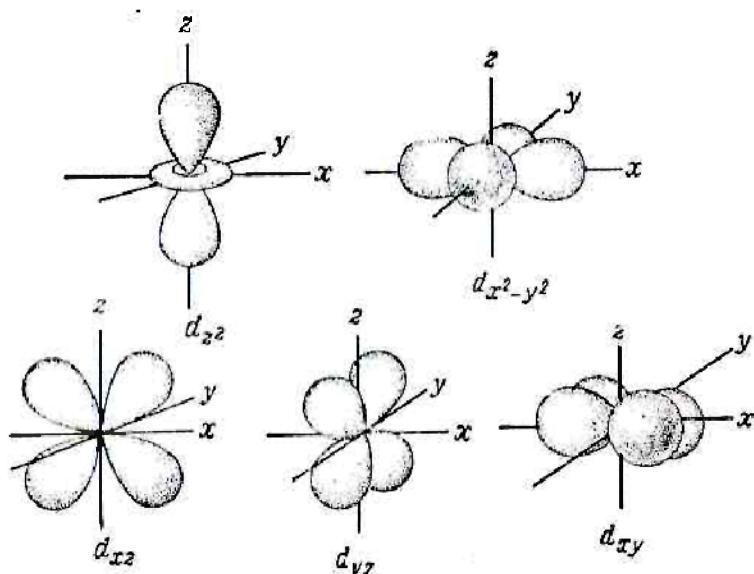
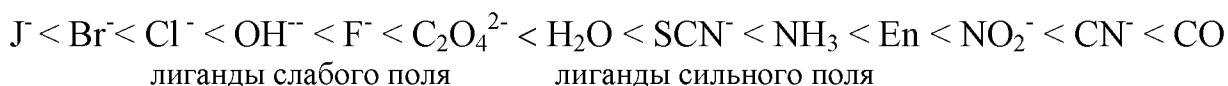


Рис. 11.3. Пространственная ориентация d-орбиталей

По влиянию на величину расщепления энергии Δ лиганды располагаются в ряд, получивший название спектрохимического,



Влияние лигандов на комплексообразователь возрастает в ряду слева направо. Наиболее сильное электростатическое поле вокруг комплексообразователя создают ионы NO_2^- и CN^- . Лиганды, расположенные справа, вызывают большее расщепление энергии d-подуровня (большее значение Δ). С увеличением числа лигандов значение Δ растет. Так, расщепление энергии d-орбиталей в октаэдрическом поле лигандов выше, чем в тетраэдрическом.

Энергия расщепления зависит от заряда центрального атома, его природы и природы лигандов. С увеличением заряда и радиуса иона комплексообразователя Δ увеличивается.

При взаимодействии комплексообразователя с лигандами слабого поля орбитали заполняются электронами в соответствии с правилом Хунда. При взаимодействии комплексообразователя с лигандами сильного поля, d-орбитали заполняются спаренными электронами, причем нижележащие орбитали заполняются первыми.

Рассмотрим расщепление d-атомных орбиталей комплексообразователя Co^{3+} в октаэдрическом поле лигандов.

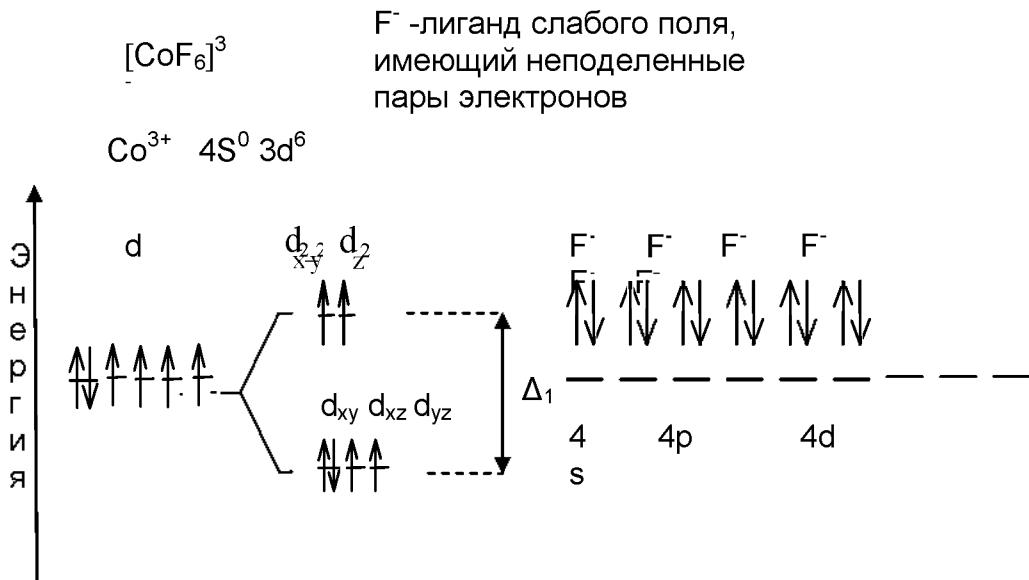


Рис. 11.4. Распределение электронов по энергетическим подуровням в комплексе $[\text{CoF}_6]^3$.

Образующийся комплекс называют высокоспиновым и парамагнитным, так как комплексообразователь имеет неспаренные электроны. В возникновении шести ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму с лигандами F^- участвуют орбитали внешнего слоя – одна 4s-, три 4p- и две 4d- орбитали. Такие комплексы называют *внешнеорбитальными* с октаэдрической структурой (sp^3d^2 гибридизация) [рис. 11.4](#).

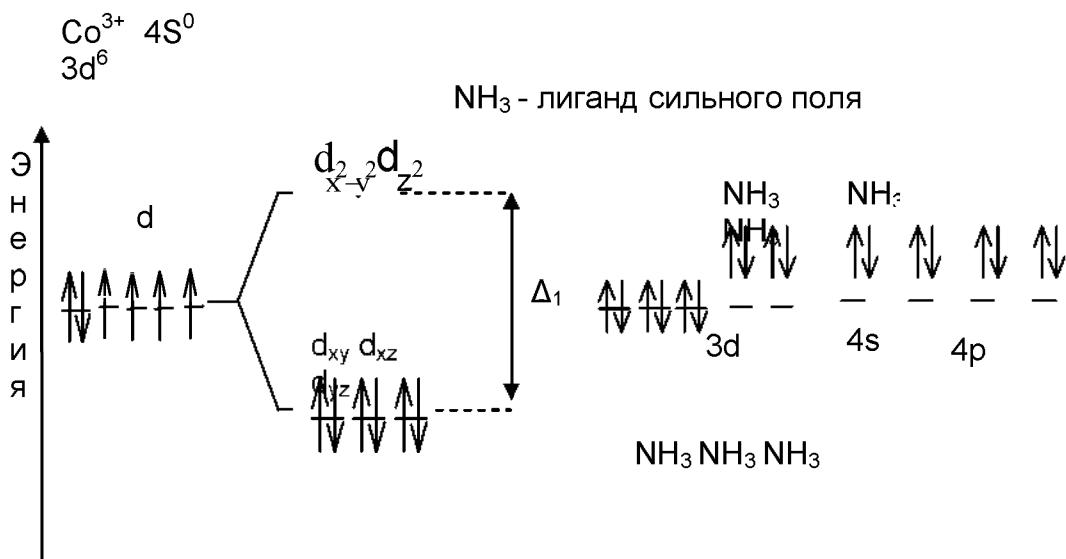


Рис. 11.5. Распределение электронов по энергетическим подуровням в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ не имеет неспаренных электронов ([рис.11.5](#)), поэтому его называют низкоспиновым и диамагнитным. При взаимодействии

комплексообразователя Co^{3+} и лигандов NH_3 происходит d^2sp^3 -гибридизация. Образующийся комплекс имеет октаэдрическую структуру, возникающую с участием двух 3d-орбиталей предвнешней оболочки, одной 4s- и трех 4 p-орбиталей внешнего уровня. Такие комплексы называют внутриорбитальными.

Теория кристаллического поля позволяет объяснить появление окраски у кристаллов комплексов и их растворов. Фотоны проходящего через раствор света взаимодействуют с электронами комплексообразователя, находящимися на низших энергетических уровнях, передают им свою энергию, заставляя электроны переходить на более высокий энергетический уровень. Поэтому часть энергии светового потока, проходящего через раствор, поглощается, а оставшаяся часть энергии вызывает появление дополнительного цвета.

Сочетание методов валентной связи и теории кристаллического поля расширяет возможности объяснения свойств комплексов. Более широкие возможности для описания комплексов имеет метод молекулярных орбиталей, но он достаточно сложен.

11.5. Номенклатура комплексных соединений

Первую рациональную номенклатуру комплексных соединений разработал основатель координационной химии, лауреат Нобелевской премии швейцарский химик А. Вернер. Она частично применяется и в настоящее время.

Чтобы назвать комплексное соединение, необходимо установить, каким является комплекс: катионным, анионным или нейтральным. Некоторые обобщения в названии комплексных соединений на русском языке даны ниже.

1. Первым в именительном падеже называют анион, затем катион в родительном. Принадлежность к классификационным группам комплексных соединений роли не играет.

2. При названии комплексного иона сначала перечисляют внутрисферные лиганды, а после них центральный атом. Первыми среди лигандов называют нейтральные молекулы – NH_3 , H_2O , а затем отрицательные ионы. Названия последних состоят из названия аниона и окончания "о"

Например: I^- – иodo, H^- – гидро, CO_3^{2-} – карбонато, Cl^- – хлоро, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – тиосульфато, CN^- – циано, NO_2^- – нитро, NO_3^- – нитрато, O^{2-} – оксо, OH^- – гидроксо.

У небольшого числа нейтральных лигандов оставлены специальные названия: H_2O – аква, NH_3 – аммин, CO – карбонил, NO – нитрозил.

Число одинаковых лигандов указывают числовыми приставками, которые пишут слитно с названием лигандов и внутренней сферы: $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ – тетрагидридоалюминат лития, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникель. Количество лигандов указывают греческими числительными: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта.



Катионный комплекс. Комплексообразователь имеет русское название в родительном падеже, его степень окисления указывается в скобках после названия. Например,



Анионный комплекс. Комплексообразователю даются латинское название с добавлением суффикса "ат" и указывают его степень окисления. Например,



Нейтральный комплекс. Комплексообразователю даются русское название в именительном падеже, лиганды называют обычным способом:

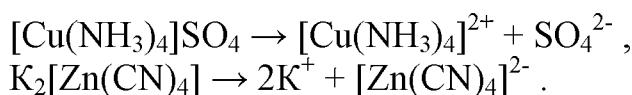


Соединения, содержащие комплексный катион и анион. Названия таких соединений составляют по указанным выше правилам для катионных и анионных комплексов:

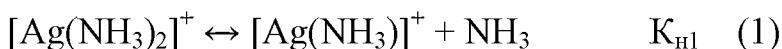


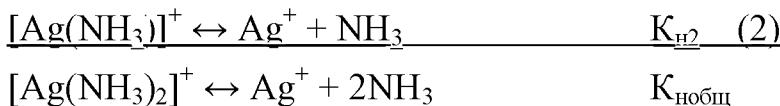
11.6. Ионные равновесия в растворах комплексных соединений

Комплексные соединения диссоциируют в растворах как сильные электролиты на внешнюю и внутреннюю сферы (комpleксы), поскольку они связаны между собой ионным типом связи



Комплексные частицы, даже наиболее прочные, в растворе последовательно отщепляют лиганды, например как в случае обратимой диссоциации слабых электролитов. Количественно диссоциацию комплексных ионов, как и слабых электролитов, можно оценить константами равновесий, например ступенчатыми ($K_{\text{H}1}$, $K_{\text{H}2}$ и т. д.) или общими ($K_{\text{общ}}$) константами нестабильности. Очевидно, чем большую устойчивость проявляет комплексный ион, тем меньше значение его константы нестабильности и наоборот. Так, при диссоциации иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ устанавливаются следующие равновесия:





Общая константа нестабильности K_h равна произведению ступенчатых констант нестабильности: $K_h = K_{H_1} \cdot K_{H_2}$.

Ниже приводятся выражения ступенчатых и общей констант нестабильности для рассмотренного выше комплексного иона

$$K_{H_1} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 1,2 \cdot 10^{-4},$$

$$K_{H_2} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} = 4,8 \cdot 10^{-4},$$

$$K_{\text{общ}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]} = 5,8 \cdot 10^{-8}.$$

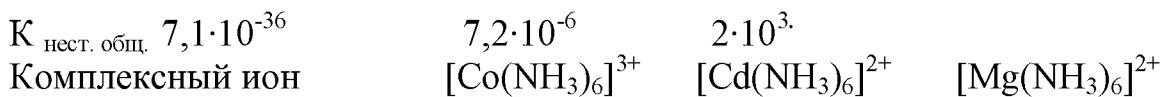
Значения констант нестабильности приводятся в справочниках.

В последнее время в литературе чаще применяют константы устойчивости – величины, обратные константам нестабильности. Так, общая константа устойчивости иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ составляет

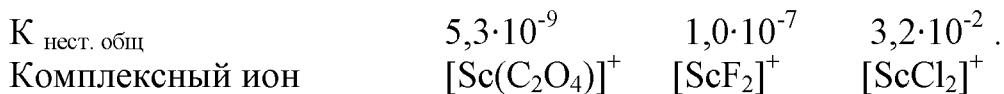
$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{общ}}} = \frac{1}{5,8 \cdot 10^{-8}} = 1,7 \cdot 10^8.$$

Зная константы нестабильности комплексного иона и его концентрацию, можно вычислить концентрацию всех молекул и частиц, являющихся продуктами ступенчатой диссоциации.

На диссоциацию комплексного иона влияют все факторы, действующие на равновесие. Так, увеличение концентрации одноименного лиганда (NH_3) вызывает смещение влево в вышеприведенных равновесиях (1) и (2), в результате чего концентрация недиссоциированной части комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ увеличится. Значения констант нестабильности зависят от природы частиц, составляющих комплексный ион. Например, влияние природы комплексообразователя можно проследить на примере



Влияние природы лигандов видно из следующего примера:



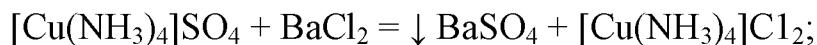
Сопоставление констант нестабильности однотипных комплексов позволяет определить направление смещения равновесия. Так, в реакции



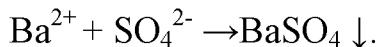


равновесие практически полностью смещается в сторону более устойчивого комплексного иодида. Большая прочность иодидного комплекса ($K_{\text{нест. общ}} = 1,5 \cdot 10^{-30}$) по сравнению с хлоридным ($K_{\text{нест. общ}} = 8,5 \cdot 10^{-16}$) может быть связана со значительно большей поляризуемостью иодид-иона по сравнению с хлорид-ионом.

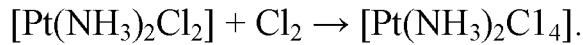
Комплексные соединения могут вступать в реакции внешнесферного обмена. Так, если на соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ подействовать раствором BaCl_2 то выпадет белый осадок BaSO_4 :



в краткой ионной форме



Комплексные соединения могут участвовать в реакциях окисления-восстановления. Например, при окислении большинства комплексных соединений Pt^{2+} образуются соединения Pt^{4+} :



Для комплексных соединений характерными являются реакции внутрисферного замещения. Так, в соединении $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ можно заместить хлорид-ионы (частично или полностью) гидроксидными группами при постепенном добавлении раствора щелочи



11.7. Применение комплексных соединений

Комплексные соединения широко используют в различных отраслях промышленности для синтеза, выделения, разделения и очистки веществ. Они являются реагентами в аналитической химии для избирательного определения одних элементов в присутствии большого числа других. Комpleксы d-элементов катализируют самые различные реакции: окисления олефинов, получение уксусной кислоты из метанола, гидрирование этилена, полимеризации, образования эфиров.

Комплексные соединения необходимы для таких электрохимических производств, как получение металлов (Al, Ni, Cu и др.), золочение, серебрение, хромирование, никелирование, лужение, омеднение. В основе обработки фотоматериалов тоже лежит процесс комплексообразования.



Большую роль играют комплексные соединения в биохимических процессах в медицине. Такие вещества, как хлорофил, гемоглобин, витамин В₁₂, являются комплексными соединениями магния, железа и кобальта.

Среди всех типов комплексных соединений наибольшей токсичностью обладают карбонилы металлов. Газообразные карбонилы металлов, особенно карбонилы никеля и железа, вызывают воспаление и отек легких независимо от пути попадания в организм.

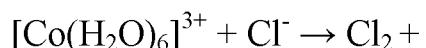
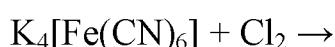
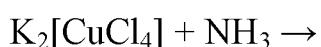
Контрольные вопросы и упражнения

- Укажите среди перечисленных комплексных соединений катионный, анионный комплексы, бикомплекс: $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]_2$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_3$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$.
- Определите степени окисления комплексообразователей в соединениях $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_4]$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$; $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.
- Вычислите заряды следующих комплексных ионов, образованных хромом (+3): $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]$; $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$; $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.
- Найдите заряды комплексных частиц и укажите среди них катионы, анионы и неэлектролиты: $[\text{Co}^{+3}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$; $[\text{Cr}^{+3}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4]$; $[\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2]$; $[\text{Cr}^{+3}(\text{OH})_6]$; $[\text{Co}^{+3}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$; $[\text{Cu}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_4]$.
- Укажите координационную формулу соединений $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZrF}_4 \cdot 2\text{NaF}$; $\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{NH}_3$; $\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Из каких молекул и ионов состоят соединения $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3$; $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
- Назовите комплексные соединения $\text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{Cl}]\text{SO}_4$; $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$.
- Напишите уравнения внешнесферной диссоциации комплексного соединения $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ и ступенчатой диссоциации комплексного иона.
- На какие ионы в водных растворах полностью диссоциируют комплексные соединения, состав которых выражается следующими молекулярными формулами: $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$; $\text{CrBr}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{KBr}$?
- Почему комплексные соединения $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ являются сильными электролитами в противоположность простым соединениям HCN и $\text{Ni}(\text{OH})_2$?
- Покажите ступенчатый характер процесса диссоциации комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. Чем определяется число ступеней?
- Напишите выражения общих констант нестабильности для соединений $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$; $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.
- Сравнивая величины общих констант нестабильности, укажите наиболее устойчивый комплексный ион



$K_{\text{нест. общ.}}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
-------------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------

14. Если к раствору соли $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ добавить BaCl_2 , то выпадет белый осадок. Какова координационная формула соли?
15. Укажите, какие орбитали комплексообразователей участвуют в образовании химических связей в ионах $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ (парамагнитный) и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (диамагнитный)? Укажите структуру комплексов.
16. Ион $[\text{AuCl}_4]^-$ диамагнитен. Определите тип гибридизации орбиталей комплексообразователя Au^{3+} и структуру комплексного иона.
17. Допишите приведенные ниже уравнения реакций. Укажите, к какому типу относится каждая из них и чем определяется ее направленность:



Тема 12. Свойства металлов и их соединений

12.1. Общая характеристика металлов

Все химические элементы подразделяются на металлы и неметаллы. К металлам обычно относят простые вещества, обладающие комплексом общих физических свойств – металлическим блеском, тепло-, электропроводностью, пластичностью, ковкостью, магнитными и оптическими свойствами. Следует отметить, что резкой границы между металлами и неметаллами не существует. Например, олово, относящееся обычно к металлам, имеет две аллотропные модификации: белое олово с металлической решеткой и серое – с решеткой неметалла; или сурьма – металловидный неметалл, обладает металлическим блеском и серым цветом, но хрупка и слабо тепло- и электропроводна.

Ограничения по объему лекционного курса не позволяют изложить свойства металлов по группам, поэтому в данном разделе будут обсуждаться общие свойства металлов, их отношение к различным химическим реагентам, а также распространение в природе и современные способы получения.

12.2. Классификация металлов

Классификация металлов в технике основана на различии физических свойств.

По величине плотности их делят на *легкие* ($\rho < 5 \text{ г}/\text{см}^3$) и *тяжелые* ($\rho > 5 \text{ г}/\text{см}^3$). Самым легким считается литий ($\rho = 0,53 \text{ г}/\text{см}^3$), максимальную плотность имеет осмий ($\rho = 22,5 \text{ г}/\text{см}^3$).

По температурам плавления, периодически изменяющимся с ростом порядкового номера элемента, различают *легкоплавкие* металлы, с температурой плавления ниже 1000°C , и *тугоплавкие* – выше 1500°C . Минимальную температуру плавления имеет ртуть ($-38,89^\circ\text{C}$),



максимальную – вольфрам (3410°C). Металлы отличаются также своим отношением к магнитным полям. По этому свойству они делятся на три группы:

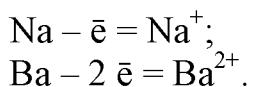
ферромагнитные металлы – способные намагничиваться при действии слабых магнитных полей (железо, кобальт, никель, гадолиний);

парамагнитные металлы – проявляющие слабую способность к намагничиванию (алюминий, хром, титан и большая часть лантаноидов);

диамагнитные металлы – не притягивающиеся к магниту и даже слегка отталкивающиеся от него (висмут, олово, медь).

В практике имеет место исторически сложившееся деление металлов на черные и цветные. К черным принято относить железо, сплавы на его основе и металлы, которые применяются в этих сплавах (Mn, Cr). Все остальные металлы объединяют в группу цветных.

С электрохимической точки зрения под металлами принято понимать элементы, атомы которых благодаря низким ионизационным потенциалам склонны к отдаче электронов и образованию положительных ионов



На основании структуры электронной оболочки атомов к металлам относят

s-элементы (кроме водорода и гелия);

p-элементы (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi);

d- и f-элементы.

В обычном состоянии s-металлы имеют в соединениях постоянные степени окисления, равные номеру группы; оксиды их за исключением бериллия (соединения бериллия амфотерны) проявляют основные свойства; гидриды солеподобны, решетки их построены из положительных ионов металлов и анионов водорода (BaH_2).

Образование связей у s- и p-металлов осуществляется, главным образом, за счет s- и p-электронов, но по мере увеличения в подгруппе главного квантового числа sp-гибридные орбитали становятся менее устойчивыми и связи могут образовывать только p-электроны. Поэтому в соединениях p-металлы могут проявлять переменные степени окисления (SnCl_2 , SnCl_4). Оксиды их амфотерны и реже обладают кислотными свойствами (исключение представляют In_2O и Tl_2O , проявляющие основные свойства). Гидриды – полимерные кристаллические $(\text{AlH}_3)_n$ или мономерные газообразные соединения (SnH_4 , PbH_4) с ковалентным типом связи.

В больших периодах между s- и p-элементами расположены d-металлы. Элементы, в атомах или ионах которых d- и f-оболочки частично заполнены электронами, называют *переходными*. Такие d-элементы, как Zn, Cd и Hg не относятся к переходным, поскольку не образуют соединений в степени окисления +2. Однако наличие низкого по энергии заполненного d-подуровня делает их химию близкой к переходным металлам, поэтому их часто рассматривают вместе. Характер оксидов d-элементов зависит от степени окисления



металла. Оксиды с низкой степенью окисления элемента преимущественно основные. При наличии кислородных вакансий некоторые из них – металло-подобные вещества с металлической проводимостью или полупроводники. Оксиды с промежуточной степенью окисления металла обладают амфотерными свойствами, а с высшей, главным образом – кислотными. Гидриды – кристаллические вещества с металлической проводимостью.

К f-металлам относятся лантаноиды и актиноиды. У первых заполняется 4f-подуровень, у вторых – 5f-подуровень. Основная их степень окисления (+3), но для многих из них известны и более высокие ее значения (CeO_2 , UO_3). При повышении степени окисления металла свойства оксидов изменяются от основных к амфотерным и далее к кислотным. Гидриды мало изучены.

12.3. Химическая связь в металлах и физические свойства

В кристаллической решетке можно выделить наименьший параллелепипед, перемещением которого во всех трех измерениях получается кристалл. Такая структурная единица называется *элементарной ячейкой*.

Атомы металлов кристаллизуются лишь в трех структурах с плотнейшей упаковкой частиц:

- 1) объемноцентрированной кубической (кч = 8) – Li, Na, K, Rb, Cs, Ba;
- 2) гранецентрированной кубической (кч = 12) – Ca, Sr, Cu, Ag, Au и др.;
- 3) гексагональной (кч = 12) – Be, Mg, Ca, Os и др.

Соответствующие элементарные ячейки даны на [рис.12.1](#).

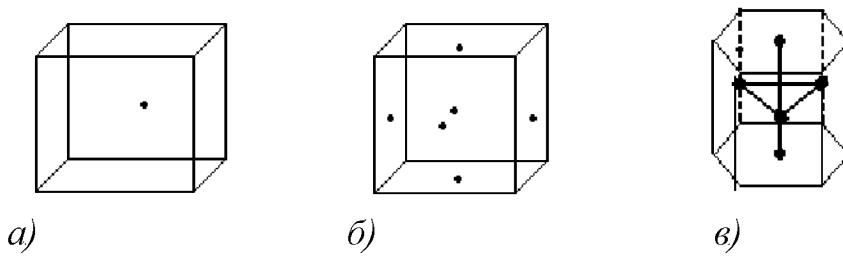


Рис. 12.1. Элементарные кристаллические решетки металлов
а) – кубическая объемноцентрированная;
б) – кубическая гранецентрированная;
в) – гексагональная.

Межатомная связь в металлах получила название *металлической*.

Металлическая связь возникает в результате частичной делокализации валентных электронов в металлических кристаллах, в результате чего образуется катионный остов, окруженный облаком «электронного газа», способного к передвижению по решетке под действием разности потенциалов или разности температур. Это обуславливает большую электропроводность и теплопроводность металлов.

Электропроводность разных металлов различна. Наиболее высокая она у серебра, если принять ее за 100 %, то относительная электропровод-

нность меди равна 92; алюминия – 50; железа – 12 %. При повышении температуры электропроводность металла уменьшается. По-видимому, причиной этого являются увеличивающиеся при нагревании тепловые колебания ионов кристаллической решетки, препятствующие свободному перемещению электронов. При понижении температуры, наоборот – электропроводность металлов увеличивается. При температуре, близкой к абсолютному нулю, у некоторых из них наблюдается явление сверхпроводимости. Переносчиком тепла, как в случае электропроводности, считаются электроны, которые, перемещаясь внутри кристаллической решетки, переносят тепловую энергию от нагретых слоев к холодным.

Большинство чистых металлов обладают высокой пластичностью, что объясняется отсутствием направленности металлической связи, поскольку направление взаимодействия между катионами, находящимися в узлах кристаллической решетки, и «свободно» движущимися в металле валентными электронами изменяется при перемещении последних. Пластичность, упругость, прочность и другие свойства характеризуют способность металлов под воздействием внешних сил изменять свою первоначальную форму. При деформации куска металла происходит смещение слоев кристаллической решетки относительно друг друга, но взаимодействие не прекращается и разрыва связи не происходит, так как электроны, переместившись, продолжают осуществлять связь.

Первое место по пластичности занимает золото, его можно превратить в тончайший полупрозрачный лист и невидимую невооруженным глазом проволоку или фольгу.

На прочность и пластичность существенное влияние оказывают температура и давление. При нагревании прочность металла обычно понижается, а пластичность повышается. Аналогично действует и давление. Сталь, например, под давлением в несколько тысяч атмосфер становится такой же пластичной, как свинец.

Рассмотренная упрощенная модель кристаллической решетки металла, давая удовлетворительное объяснение перечисленным свойствам металлов, оказалась неприемлемой при количественной оценке других свойств.

Это удалось объяснить зонной теорией твердого тела, основанной на квантово-механических представлениях.

При взаимодействии 2s-орбиталей двух атомов (например, лития) образуются одна связывающая и одна разрывающая молекулярные орбитали, т. е. два атомных энергетических состояния переходят в два молекулярных состояния. В системе из четырех атомов лития возникает четыре энергетических состояния (две связывающие и две разрывающие молекулярные орбитали). В системе, состоящей из одного моль одновалентного металла, каждое атомное энергетическое состояние расщепляется на N_A молекулярных состояний ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$). Соседние МО, энергетически близкие друг к другу, образуют непрерывную полосу энергетических уровней, называемых энергетической зоной. Зоны соприкасаются или даже перекрываются. Орбитали энергетической зоны заполняются парами электронов в порядке возрастания



энергии и в соответствии с принципом Паули. Поэтому для 1 моль металла максимальное число электронов в s-зоне равно $2 N_A$, в p-зоне – $6 N_A$ и т. д. Только половину этой зоны могут заполнить N_A электроны, принадлежащие N_A одновалентным атомам. Зона, которую занимают электроны, участвующие в образовании химических связей между атомами кристалла, называется *валентной* рис. 12.2.

Незаполненная нижняя часть зоны состоит из свободных энергетических уровней и называется *зоной проводимости*. В тепловом и электрическом поле электроны легко перемещаются по близко расположенным энергетическим уровням, при этом не происходит разделение электронов и положительных ионов.

При условии перекрывания валентной зоны и зоны проводимости вещество ведет себя как проводник. Энергетический разрыв между зоной проводимости и валентной зоной называется *запрещенной зоной*. Способность веществ проводить электрический ток оценивают по ширине запрещенной зоны ΔE . У диэлектриков ΔE выше 3 эВ, у полупроводников от 3 до 0,1 эВ и у проводников (металлов) запрещенная зона почти отсутствует, $\Delta E = 0$.

Ширина запрещенной зоны для алмаза составляет $\Delta E = 5,2$ эВ, поэтому алмаз – диэлектрик. Кремний, для которого $\Delta E = 1,1$ эВ, проявляет свойство полупроводника. Элементы главной и побочной подгрупп I группы Периодической системы на внешнем энергетическом уровне имеют по одному s-электрону. В кристаллах этих металлов валентная зона s-орбиталей заполнена на половину и энергетическое состояние электронов легко изменяется в пределах зоны, поэтому кристаллы проводят электрический ток.

Иная картина наблюдается в диэлектриках. В кристалле алмаза на каждый атом углерода приходится по две гибридные связывающие орбитали sp^3 , так как каждая из четырех связей принадлежит сразу двум атомам. Поэтому в валентной зоне кристалла, состоящего из N_A атомов углерода, будет находиться $2N_A$ связывающих орбиталей, полностью заполненных $4N_A$ электронами. Таким образом, в данном случае валентная зона полностью заполнена, а для перехода электронов в следующую зону, например зону разрыхляющих орбиталей, требуется преодолеть так называемую запрещенную зону (2), ширина которой в алмазе составляет 5,2 эВ. Такой барьер электроны могут преодолеть только в сильных электрических полях при пробое диэлектрика.

Ширина запрещенной зоны для разных веществ различна: для Si и Ge она составляет соответственно 1,1 и 0,72 эВ. В металлах запрещенная зона отсутствует (принято считать, что зона проводимости и валентная зона перекрываются), а в диэлектриках превышает 3 эВ. Если ширина запрещенной зоны невелика, то в результате теплового движения электроны могут преодолевать ее. Поэтому электропроводность полупроводников в отличие от металлов круто растет с повышением температуры. Переход через зону возможен также и при поглощении кванта энергии, чем объясняется так называемый внутренний фотоэффект, т. е. резкое увеличение проводимости под действием излучения, например Ge.



Как уже отмечалось выше, электропроводность металлов-проводников уменьшается с ростом температуры из-за уменьшения подвижности электронов за счет рассеяния из-за нарастающего влияния колебаний кристаллической решетки.

12.4. Химические свойства металлов

Количественная характеристика активности металлов. Химическую активность металлов в компактном состоянии оценивают обычно по энергии ионизации: чем меньше энергия или потенциал ионизации, тем легче атомы отдают электроны и тем активнее металл.

В подгруппах s- и p-элементов (сверху вниз) наблюдается значительное увеличение радиуса атома и снижение энергии ионизации. Самые низкие значения энергии ионизации (4–5 эВ/моль) имеют щелочные металлы.

В подгруппах d-элементов энергия ионизации изменяется немонотонно. При переходе от 5 к 6 периоду возрастание числа электронных слоев компенсируется вследствие лантаноидного сжатия (f-сжатия), вызванного заполнением электронами 4f-подуровня ([табл. 12.1](#)).

Таблица 12.1

Изменение энергии ионизации в подгруппах s- и d-элементов

Период	s-металлы	I, эВ/моль	d-металлы	I, эВ/моль
4	K	4,34	Cu	7,72
5	Rb	4,18	Ag	7,57
6	Cs	3,89	Au	9,22

В связи с этим в подгруппах s- и p-металлов химическая активность сверху вниз увеличивается, в подгруппах d-элементов – изменяется немонотонно.

Поскольку отличие в структуре 4f-элементов (лантаноиды) и 5f-элементов (актиноиды) проявляются в третьем снаружи слое, то это мало влияет на химические свойства элементов и приводит к близким свойствам элементов для каждого из f-семейств.

Более полную характеристику активности металлов в случае химических реакций, протекающих в водных растворах, дают значения стандартных электродных потенциалов (в ряду напряжений металлов он увеличивается), которые учитывают энергию атомизации, энергию ионизации свободных атомов и энергию гидратации образующихся ионов. В начале ряда напряжений находится литий, ионы которого легко гидратируются с большим экзоэффектом: энталпия гидратации иона лития составляет – 506 кДж/моль, для сравнения энталпия гидратации иона цезия равна всего – 263 кДж/моль.

Ряд напряжений по существу представляет собой ряд активности, в начале которого располагаются наиболее активные металлы – щелочные и щелочноземельные, за ними следуют металлы средней активности (после Al до H), а непосредственно перед водородом и после него находятся малоактивные металлы (Cu, Ag, Au).



12.4.1. Бинарные соединения металлов

В расплавах некоторых металлов обнаружены соединения типа металл-металл (интерметаллиды). Состав их не удовлетворяет привычному представлению о валентности: Mg_2Cu , $MgNi_2$, Cu_5Zn_8 др. Многие металлы образуют друг с другом несколько металлидов, например $AgZn$, $AgZn_3$, Ag_5Zn_8 . Это металлоподобные вещества с преимущественно металлическим типом связи. Среди интерметаллических соединений открыто большое количество соединений со специфическими, очень ценными свойствами. Например, Ni_3Fe и Ni_3Al обладают жаропрочностью, а Nb_3Sn (при 18,5 К) и V_3Ga (при 16,5 К) – сверхпроводимостью. Эти соединения используются для получения сильных магнитных полей. Магнит такого рода с массой, равной одному килограмму, создает магнитное поле, приблизительно равное полю двадцатитонного магнита с железным сердечником.

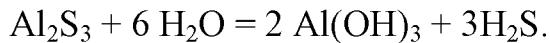
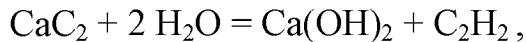
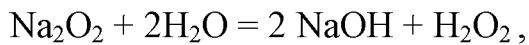
Металлы обладают выраженными восстановительными свойствами, с неметаллами – типичными окислителями они образуют бинарные соединения, [табл. 12.2](#).

Таблица 12.2

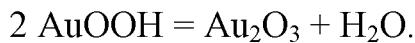
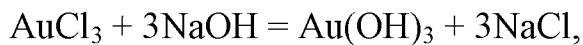
Бинарные соединения металлов

оксиды-	Na_2O , BaO	нитриды-	Na_3N , AlN
пероксиды-	Na_2O_2 , BaO_2	карбиды-	Be_2C , CaC_2
галиды-	KCl , CaF_2	фосфиды-	Ca_3P_2 , Na_3P
сульфиды-	MnS , Al_2S_3	бориды-	AlB , Mg_3B_2
гидриды-	LiH , CaH_2	силициды-	Mg_2Si , Al_4Si_3

Многие из них можно рассматривать как соли очень слабых кислот, которые в водных растворах полностью гидролизуются:



Наиболее характерны для металлов соединения с кислородом. Не окисляются лишь немногие металлы – золото, серебро и платиновые. Оксиды их получают косвенным путем:



Оксиды могут служить классическим примером зависимости состава и свойств соединений от положения элемента в Периодической системе – его электронной структуры.



В пределах одного периода свойства оксидов и гидроксидов могут изменяться от основных к кислотным через амфотерные, а химическая связь от преимущественно ионной, в соединениях с минимальной степенью окисления металла, к типично ковалентной – с максимальной.

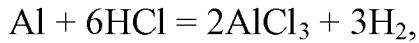
Аналогичное изменение свойств наблюдается у одного и того же металла по мере повышения степени окисления его атома. При увеличении степени окисления металла убывает радиус иона и увеличивается его поляризующее действие. В связи с этим диссоциация гидроксидов переходит от основного типа к амфотерному и далее к кислотному.

Среди соединений металлов с неметаллами особое место занимают металлоподобные вещества, не подчиняющиеся классическим представлениям о валентности: W_2C , Ti_6O , Fe_3C , TiN и др. Они имеют переменный состав (их часто называют бертоллидами), а также «смешанную» имическую связь (металлическую, ионную, ковалентную). Относительная доля той или иной связи в разных бертоллидах может меняться в широких пределах. Образовавшиеся бертоллиды сохраняют, как правило, многие свойства исходного металла, в частности, непрозрачность, довольно высокую электропроводность и металлический блеск. Но, по сравнению с исходным металлом, у них обычно увеличивается твердость, тугоплавкость и снижается активность. Например, карбид гафния (HfC) с добавкой карбида титана (TiC) плавится при $4200^{\circ}C$ и является одним из самых тугоплавких материалов.

12.4.2. Взаимодействие металлов с кислотами

В химической практике наиболее часто используются соляная, серная и азотная кислоты. Состав продуктов взаимодействия с ними в значительной степени зависит от концентрации кислоты, активности металла, температуры и других факторов. Однако в большинстве случаев некоторые общие закономерности легко прослеживаются.

В соляной кислоте и других бескислородных кислотах роль окислителя играют ионы водорода (H^+), поэтому с ними взаимодействуют металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняя его:



$$E^\circ (Al/Al^{3+}) = -1,66 \text{ В},$$

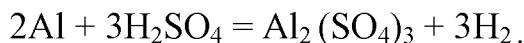
$$E^\circ (H_2/2H^+) = 0,00 \text{ В},$$

$$\text{ЭДС} = 0 + 1,66 = 1,66 \text{ В.}$$

Скорость взаимодействия HCl с металлами, образующими нерастворимые соли ($PbCl_2$), с течением времени замедляется. Металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода, с указанными кислотами не взаимодействуют.

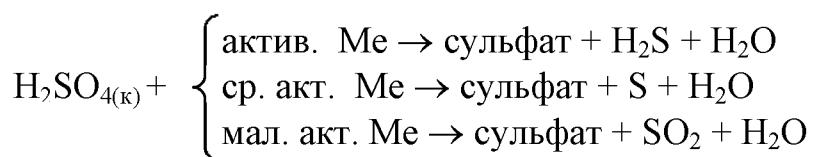
Разбавленная серная кислота реагирует с металлами различной активности аналогично соляной:



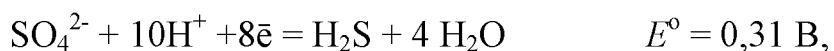


В случае малорастворимых и нерастворимых сульфатов (PbSO_4) снижается площадь контакта кислоты с поверхностью металла и взаимодействие практически прекращается.

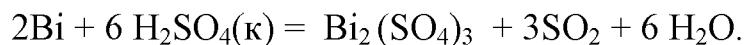
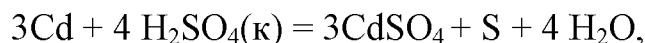
Концентрированная серная кислота служит окислителем особенно при нагревании. Окислителем в этом случае является сульфат-ион SO_4^{2-} , поэтому с ней взаимодействуют и некоторые металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода (Cu, Ag и др.). Приближенно взаимодействие концентрированной серной кислоты с металлами различной активности можно представить схемой.



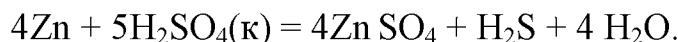
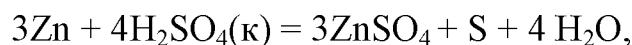
Соответствующие полуреакции приведены ниже



Например:



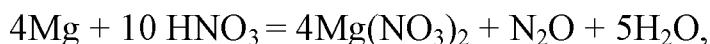
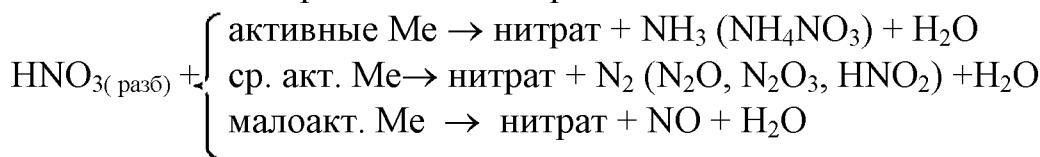
Каждая из рассмотренных реакций не исключает возможности частичного образования продуктов другого состава, здесь речь идет здесь о преимущественном протекании того или иного процесса. В ряде случаев вообще трудно отдать предпочтение одному из них. Например, по мере разогревания раствора в ходе взаимодействия цинка с серной кислотой состав продуктов меняется:



Некоторые металлы средней активности (Fe, Co, Ni, Cr и др.) пассивируются концентрированной серной кислотой, вероятно, образуя нерастворимые оксиды, и без нагревания с ней не взаимодействуют.



Взаимодействие разбавленной азотной кислоты с металлами различной активности можно приблизенно выразить схемой:



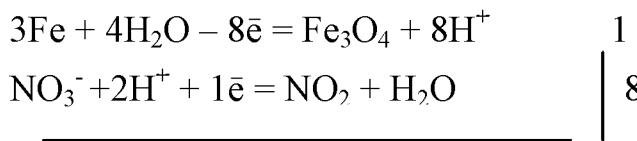
Следует помнить, что HNO_3 взаимодействует с металлами практически без выделения водорода (не более 1 %), так как роль окислителя в ней играют нитрат-ионы NO_3^- . Чем более разбавлена кислота и активнее металл, тем глубже идет процесс восстановления иона NO_3^- .

HNO_3 концентрированная является одним из самых сильных окислителей. Основным продуктом восстановления в случае концентрированной HNO_3 будет NO_2 и только при взаимодействии с наиболее активными металлами (щелочными и щелочноземельными) образуется N_2O .

Если металл при этом проявляет низкую степень окисления (один – три), то он входит в состав нитрата, служа катионом: KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; при более высокой степени окисления он образует собственную кислородсодержащую кислоту или оксид:



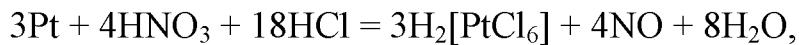
Концентрированная азотная кислота аналогично серной пассивирует на холоде некоторые довольно активные металлы (Al , Cr , Fe), например, для железа предложена следующая схема образования пассивирующей пленки:



Азотная кислота является единственной кислотой, все соли которой растворимы в воде.

12.4.3. Взаимодействие металлов со смесями кислот

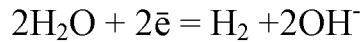
Смеси кислот: $HNO_3 + HCl$ и $HNO_3 + HF$ являются лучшими растворителями для малоактивных d-металлов шестого периода:



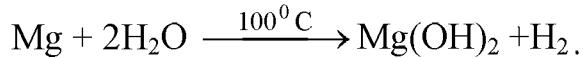
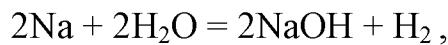
Азотная кислота в этих соединениях окисляет металл до максимальной степени окисления, восстанавливаясь при этом до NO ; Cl^- или F^- образуют устойчивые комплексы с металлами. При избытке кислот равновесие в системе смещается в сторону продуктов реакции.

12.4.4. Взаимодействие металлов с водой, щелочами

Стандартный электродный потенциал системы

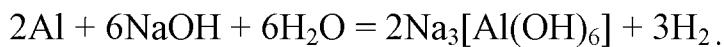
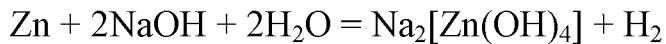


составляет $-0,628\text{В}$, поэтому с водой взаимодействуют только довольно активные металлы (потенциал которых меньше указанной величины). Причем, взаимодействие протекает с высокой скоростью, если образующийся гидроксид растворим в воде:



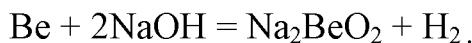
При образовании малорастворимых гидроксидов процесс постепенно замедляется, а некоторые сравнительно активные металлы (Zn , Al) практически не взаимодействуют с водой, так как в первый момент на поверхности их образуется тонкий слой нерастворимого оксида или гидроксида, препятствующий дальнейшему окислению металла.

В присутствии щелочей малорастворимые амфотерные оксиды и гидроксиды переходят в раствор в виде гидроксокомплексов, что способствует дальнейшему взаимодействию металлов с водой, например:

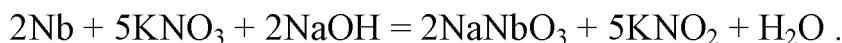


При сплавлении амфотерных металлов со щелочами образуются соли кислородсодержащих кислот металлов





Электродный потенциал многих металлов (преимущественно d-элементов) за счет наличия на их поверхности оксидных пленок значительно смещается в сторону положительных значений, в связи с этим металлы не могут вытеснять водород и взаимодействуют со щелочами в присутствии сильных окислителей и, как правило, при нагревании



При рассмотрении химических свойств следует помнить, что со щелочами взаимодействуют только те металлы, соединения которых обладают амфотерными или преимущественно кислотными свойствами.

12.5. Металлы в природе. Способы получения металлов

Вследствие высокой активности большинство металлов находится в природе в виде соединений. Лишь немногие встречаются в самородном состоянии: Au, Ag, Pt, Hg, Cu (в песчаных россыпях, в жильных образованиях горных пород и т. д.). Состав руд чрезвычайно разнообразен, часто металлы представлены в них в виде оксидных или сульфидных минералов.

Оксидные минералы

гематит	Fe_2O_3
боксит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
куприт	Cu_2O
кассiterит	SnO_2
пиролюзит	MnO_2

Сульфидные минералы

галенит	PbS
арсенопирит	FeAsS
пирит	FeS_2
молибденит	MoS_2
халькопирит	CuFeS_2

Минералы-соли

Карбонаты:

CaCO_3 – кальцит (мел, мрамор, известняк);

SrCO_3 – стронцианит;

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – доломит.

Сульфаты:

BaSO_4 – барит;

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс;

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – мирабилит;

Галиды:

KCl – сильвин;

$\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ – сильвинит;

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – карналлит;

$3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ – криолит;

Силикаты и алюмосиликаты:

ZrSiO_4 – циркон;

$3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – берилл;



$\text{Na}_2\text{O} (\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – нефелин.

Полиметаллические руды:

FeTiO_3 – ильменит (титанат);

CaWO_4 – шеелит (вольфрамат);

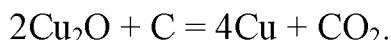
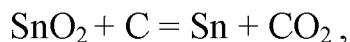
PbCrO_4 – кроксит (хромат) и др.

Некоторые металлы не образуют рудных залежей. Их принято называть рассеянными – Ga, In, Tl и др.

Получением металлов занимается металлургия – одна из наиболее древних отраслей химической технологии. Несмотря на то, что реальные процессы получения большинства металлов сложны, многостадийны и включают различные методы, в развитии современной металлургии легко прослеживаются основные направления: пирометаллургия, гидрометаллургия и электрометаллургия.

Пирометаллургия. Пирометаллургическими считаются методы высокотемпературного извлечения металлов из различных соединений. Чаще всего это процессы восстановления: более активными металлами Al, Mg, Ca, Na и др. (металлотермия), кремнием (силикатотермия), водородом, гидридами металлов и т. д.

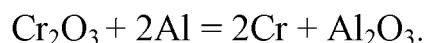
В том случае, если не предъявляются особые требования к чистоте получаемого металла, восстановителем может быть углерод или CO (карботермия). Углерод применяется при восстановлении железа из Fe_2O_3 или Fe_3O_4 (доменный процесс), олова из кассiterита, меди из куприта:



Не все металлы можно получить восстановлением углеродом или CO. Например, реакция

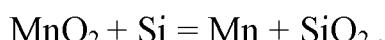


не может протекать даже при довольно высоких температурах, в то время как алюмотермия легко осуществима

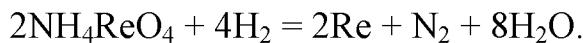
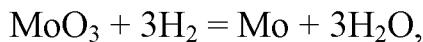


Металлотермия используется обычно при восстановлении наиболее устойчивых соединений.

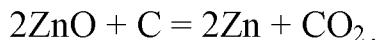
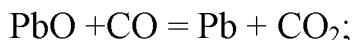
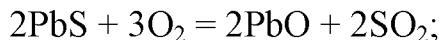
Некоторые металлы (например, марганец) с углеродом образуют карбиды, поэтому в ряде случаев более экономичным методом является силикатотермия



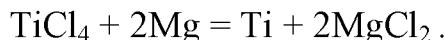
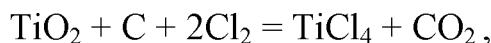
Восстановление водородом проводится, как правило, тогда, когда необходимо получить сравнительно чистый металл. Водород используется, например, для получения чистого железа; вольфрама из WO_3 ; рения из NH_4ReO_4 ; осмия из $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ и др.



Сульфидные руды подвергают окислительному обжигу, а карбонатные – прокаливанию. Полученные оксиды затем восстанавливают:



К пиromеталлургии относят обычно и хлорную металлургию. Ее развитие по настоящему началось в 50-е годы прошлого столетия. Сущность метода заключается в хлорировании сырья в присутствии восстановителя или без него и дальнейшей переработке хлоридов. Например:



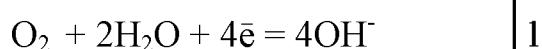
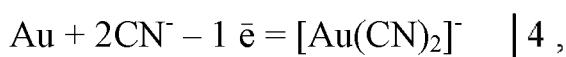
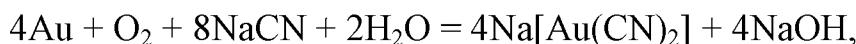
Преимуществами метода хлорирования являются: высокая скорость процесса, полнота использования сырья, возможность разделения большого числа компонентов за счет различной летучести и термической устойчивости хлоридов.

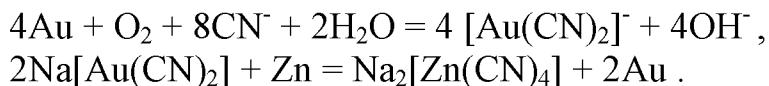
Гидрометаллургия связана с низкотемпературными процессами получения металлов, протекающими в растворах (преимущественно в водных). В гидрометаллургических процессах обычно подбирается растворитель, который переводит в раствор металл и оставляет нерастворенной пустую породу



Медь из раствора может быть выделена восстановлением более активным металлом или электролизом.

Гидрометаллургическим методом отделяют Ag, Au, Pb и другие металлы от пустой породы. Для перевода золота в раствор используют цианиды. Затем его восстанавливают из раствора более активным металлом





Особое место в гидрометаллургии занимает экстракция – извлечение ценного компонента раствора с помощью растворителя, не смешивающегося с раствором. Часто в экстракции используют не чистый растворитель, а его раствор, содержащий подходящий реагент. В настоящее время создана целая отрасль металлургии, использующая различные химические экстрагенты для выделения металлов из смесей.

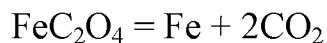
Электрометаллургия включает процессы получения металлов с применением электрического тока – это электротермия и электролиз.

В первом случае электрический ток служит источником создания высоких температур (например, выплавка стали в электропечах); во втором – используется для непосредственного выделения металлов из соединений. Электролиз в настоящее время успешно применяется в промышленном получении щелочных и щелочноземельных металлов (электролиз расплавов солей NaCl , CaCl_2 и др.), алюминия.

Высокочистые металлы обладают улучшенными химическими, физическими, механическими, а в ряде случаев просто уникальными, свойствами. Например, хрупкие титан, цирконий, ниобий после очистки от следов кислорода, азота, водорода имеют высокую пластичность. Молибден, полученный в виде монокристалла, можно завязывать в петлю. Монокристаллы тугоплавких металлов не разрушаются в плазме, а высокочистое железо по устойчивости к коррозии не уступает "благородным" металлам.

В последние годы разработаны и успешно применяются методы получения металлов высокой степени чистоты, с помощью которых содержание примесей снижается до 10^{-8} – 10^{-10} %. Такая глубокая очистка достигается обычно сочетанием нескольких методов. Рассмотрим некоторые из них.

Химические методы. Большая часть их сводится к выделению в чистом виде какого-либо соединения металла с последующим его разложением. Например, тонкий порошок железа (пирофорное железо) может быть получен в результате термической диссоциации оксалата железа:



Титан, цирконий и некоторые другие металлы можно очистить йодидным способом. Металлический титан образует с парообразным йодом легколетучий TiJ_4 , который разлагается на раскаленных титановых нитях на чистый титан и свободный йод.

$\text{Ti} + 2\text{J}_2,$
черновой

$\text{TiJ}_4,$

$\text{Ti} + 2\text{J}_2.$
чистый



Дистилляционные методы. Эти методы основаны на различной летучести металла и примесей. Наиболее эффективным среди этих способов считается перегонка в вакууме. Она может быть многократной. Таким образом производится очистка Ca, Sr, Ba, Mg и др.

Кристаллизация из расплава. Сущностью данного метода является различное распределение примесей в твердой и жидкой фазах металла.

Широкое применение в практике получила зонная плавка (зонная кристаллизация). Образец очищаемого металла помещают в печь специальной конструкции, в которой нагревают до плавления лишь небольшой участок (зону) металла. При медленном передвижении этой печи вдоль образца перемещается и его расплавленная зона. Участок металла, который более не нагревается, начинает кристаллизоваться. Примеси растворимы в расплаве и переходят в соседнюю расплавленную зону. В результате по мере перемещения расплавленной зоны вдоль образца металла примеси также перемещаются по образцу и накапливаются в его конце. Этот конец обрезают и получают хорошо очищенный слиток металла.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Какие продукты образуются при горении магния на воздухе? Напишите уравнения реакций их взаимодействия с водой.
2. Металлическая ртуть часто содержит примеси металлов – цинка, олова, свинца. Для их удаления ртуть обрабатывают раствором $Hg(NO_3)_2$. На чем основан такой способ очистки ртути?
3. Почему алюминий вытесняет водород из воды только при добавлении щелочи? Напишите уравнение соответствующей реакции.
4. Чем объясняется близость атомных радиусов ниобия и тантала, молибдена и вольфрама, технеция и рения?
5. Напишите уравнение взаимодействия Pt с окислительной смесью $HCl + HNO_3$.
6. Напишите электронную конфигурацию атома ванадия. Распределите валентные электроны по орбиталам. Определите возможные степени окисления.
7. При переработке 7 т золотоносной руды было израсходовано 45,8 кг цинка. Рассчитайте процентное содержание золота в руде. Сколько граммов золота извлечено из руды, если было получено 380 г $Na[Au(CN)_2]$?
8. При обработке 80 г сплава алюминия с никелем раствором едкого натрия выделилось 28 л водорода (н. у.). Определите процентный состав сплава.
9. Необратимому гидролизу подвергаются соединения: гидрид калия, силицид бария, фосфид натрия, карбид бария, надпероксид калия, нитрид кальция, метаалюминат натрия, пероксид бария, карбид алюминия. Напишите уравнения соответствующих реакций.



10. Металлический алюминий можно перевести в ионы $[Al(OH)_6]^{3-}$, AlO_2^- . Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Укажите условия образования того и другого иона.
11. Цинк получают электролизом сульфатных растворов. Напишите соответствующие уравнения.
12. Серебро получают цианидным способом. Напишите соответствующие молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

12.6. Химия s-металлов и их соединений

S-металлы составляют IA- и IIА-подгруппы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Шесть металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) называют щелочными, так как их гидроксиды хорошо растворимы в воде и полностью диссоциируют на ионы. Подгруппу IIА образуют элементы: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Ввиду большого сходства Ca, Sr и Ba со щелочными металлами IA-подгруппы их часто называют щелочно-земельными металлами. Франций, завершающий IA-группу, и радий, завершающий IIА-группу, являются радиоактивными.

На предпоследнем уровне у атомов Li и Be два электрона, а у остальных элементов – восемь, что является причиной заметного отличия свойств лития от остальных щелочных металлов, а бериллия – от магния и щелочно-земельных металлов. Атомы s-металлов – сильные восстановители. В пределах подгруппы от Li к Fr и от Be к Ra происходит увеличение радиусов атомов, уменьшение энергии ионизации и, следовательно, повышение их восстановительной активности.

	Li	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
$E_{\text{ион}}$, кДж/моль	520	496	419	403	375	384	
r_a , нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280	
$E_{\text{ион}}$, кДж/моль	899	738	590	549	503	509	
$\mathcal{E}^+ \rightarrow \mathcal{E}^{2+}$	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra	
r_a , нм	0,133	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235	

Сравнивая значения потенциалов ионизации, радиусов атомов s-металлов можно сделать следующие выводы:

- высокая восстановительная активность этих металлов проявляется при низких значениях их потенциалов (энергий) ионизации и электроотрицательностей (ЭО);
- в пределах подгруппы сверху вниз (от Li к Cs и от Be к Ra) происходит увеличение радиусов атомов, уменьшение энергии ионизации, и, следовательно, повышение их восстановительной активности. Поэтому щелочные металлы являются очень сильными восстановителями, легко отдавая электрон при химическом взаимодействии;



– атомы Be, Mg и щелочноземельных металлов имеют меньшие атомные радиусы, значительно большие энергии ионизации по сравнению с атомами щелочных металлов, и в итоге менее выраженные металлические свойства. Восстановительные свойства металлов II группы хотя и велики, но все же менее выражены, чем у элементов I группы.

Степень окисления щелочных металлов во всех соединениях +1, а бериллия, магния и щелочноземельных +2.

12.6.1. Распространение в природе и получение

Самым распространённым элементом в земной коре среди щелочных металлов является Na (2,5 мас. %), среди щелочноземельных – Ca (2,96 мас. %), наименее – соответственно Cs ($3,7 \cdot 10^{-4}$ масс. %) и Be ($6 \cdot 10^{-4}$ мас. %). Франций радиоактивен и малодоступен, период полураспада его наиболее долгоживущего изотопа ^{223}Fr составляет всего 21,8 мин.

s-металлы находятся в природе в виде соединений.

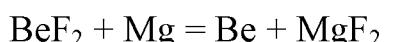
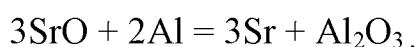
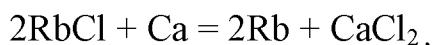
	IA – подгруппа	IIA – подгруппа
сильвинит	$\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$	
сильвин	KCl	флюорит
карналлит	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	кальцит
галит	NaCl	магнезит
мирабилит	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	доломит
		гипс
		CaF_2 , CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

Рубидий принадлежит к рассеянным элементам, своих минералов он не образует. Источником для получения Rb и Cs могут быть природные минерализованные воды.

В промышленности s-металлы получают электролизом расплава хлоридов (Li, Na, Be, Mg, Ca) или гидроксидов (K, Na), а также восстановлением в вакууме кальцием из хлоридов (Rb, Cs) или алюминия из оксидов (Sr, Ba).

При электролизе расплавов на катоде выделяется металл

($\text{Me}^+ + \text{e}^- = \text{Me}$, $\text{Me}^{2+} + 2\text{e} = \text{Me}^\circ$), а на аноде – хлор ($2\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2$) или кислород ($4\text{OH}^- - 4\text{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Металлотермическое восстановление протекает по уравнениям



Франций и радий получают путем ядерных реакций.



В связи с высокой химической активностью s-металлов их хранят в герметичной таре под слоем керосина или масла (за исключением Be, Mg).

12.6.2. Физические свойства

Все s-металлы серебристо-белого цвета, за исключением Cs, имеющего золотисто-жёлтую окраску. Щелочные металлы характеризуются низкими температурами плавления, которые равномерно уменьшаются от 181 (Li) до 29 °C (Cs); малой плотностью, которая увеличивается от 0,53 (Li) до 1,87 г/см³ (Cs) и высокой удельной электропроводностью. В кубической гранецентрированной решётке этих металлов наиболее прочная металлическая связь проявляется у атомов Li, что обуславливает его более высокую температуру плавления и низкую электропроводность по сравнению с другими щелочными металлами ([табл. 12.3](#))

Таблица 12.3

Физические свойства и распространение элементов IA-группы

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
t пл., °C	179,0	97,8	63,6	39,0	28,0	23,0
Плотность, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,9	2,2
Содержание в земной коре, мас. %	$3,2 \cdot 10^{-3}$	2,5	2,5	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	Радиоакт.

Бериллий, магний и щелочноземельные металлы имеют большие температуры плавления и плотность по сравнению со щелочными металлами. Так как рассматриваемые металлы при кристаллизации образуют различные типы кристаллических решёток (Be, Mg – гексагональную; Ca, Sr – в гранецентрированную кубическую; Ba – в объемно-центрированную кубическую), то температуры их плавления и плотности изменяются немонотонно. Так, наиболее легкоплавкий металл Mg (650 °C), наименее – Be (1285 °C), самый лёгкий металл Ca (1,54 г/см³), наиболее тяжёлый – Ba (3,76 г/см³). Их твёрдость значительно выше, чем щелочных металлов (например, бериллий имеет твёрдость стали, но хрупок) ([табл. 12.4](#)).

Таблица 12.4

Физические свойства и распространенность элементов IIА группы

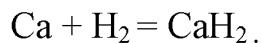
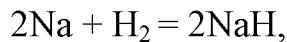
Металл	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
t пл., °C	1284	651	851	757	710	700
Плотность, г/см ³	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	6,00
Содержание в земной коре, мас. %	$6 \cdot 10^{-4}$	2,40	2,96	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-10}$



12.6.3. Химические свойства

Отношение к неметаллам. При обычных условиях s-металлы окисляются кислородом воздуха. При этом Rb и Cs воспламеняются при обычных условиях, Na и K – при нагревании, а на поверхности Be и Mg образуются прочные оксидные плёнки BeO и MgO, которые предохраняют их от дальнейшего окисления. Сгорая в кислороде, литий образует оксид – Li₂O, натрий – в основном пероксид Na₂O₂, калий, рубидий и цезий – надпероксиды KO₂, RbO₂, CsO₂, а щелочноземельные металлы – оксиды CaO, SrO, BaO.

Все металлы, за исключением Be, взаимодействуют с водородом, образуя гидриды



Все s-металлы при нагревании взаимодействуют с неметаллами: галогенами, серой, фосфором и др., образуя соответственно галогениды (KCl), сульфиды (BaS), фосфиды (Na₃P). Известны карбиды стехиометрического (Na₄C, Be₂C) и нестехиометрического состава (BeC₂, Li₂C₂, CaC₂, BaC₂). С азотом взаимодействуют Li, Be, Mg и щелочноземельные металлы с образованием нитридов (Li₃N, Ca₃N₂).

В целом, взаимодействие s-металлов с простыми веществами можно отразить схемами ([рис. 12.2](#), [рис. 12.3](#)):

а) Металлы IA группы

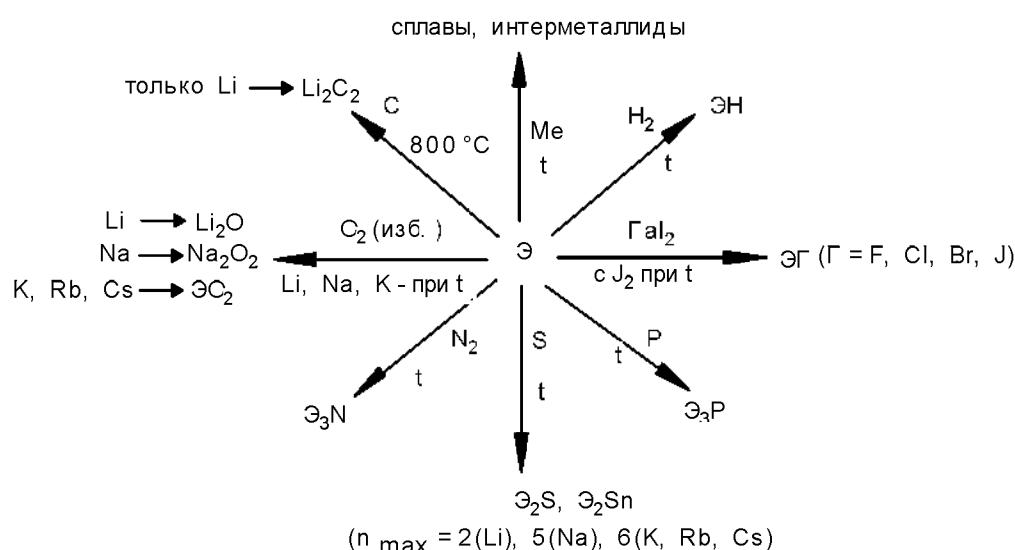
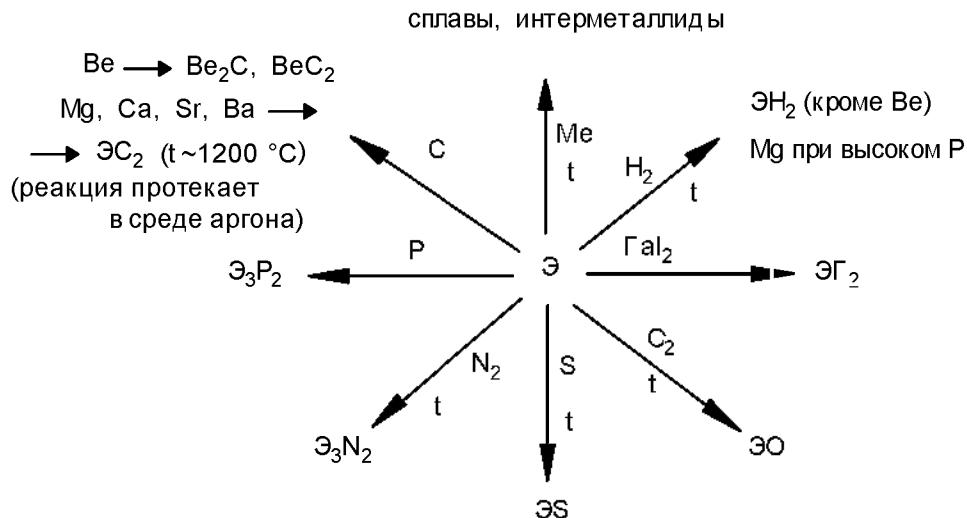


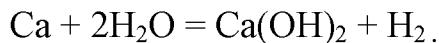
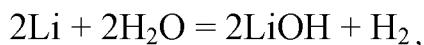
Рис 12.2



б) металлы IIА-группы

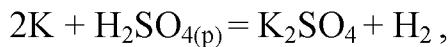


Отношение к воде. В электрохимическом ряду напряжений s-металлы стоят далеко слева от водорода и имеют стандартные электродные потенциалы от $-3,05\text{ В}$ (Li) до $-1,85\text{ В}$ (Be). Наиболее отрицательное значение потенциала среди всех металлов имеет Li , что объясняется малым радиусом его иона Li^+ (0,068 нм) и высокой энергией гидратации (506 кДж/моль) в водном растворе. Из положения в ряду напряжений следует, что все металлы восстанавливают воду



При этом натрий плавится, калий – воспламеняется, рубидий и цезий взрываются, что объясняется выделением значительного количества тепла ($\Delta H < 0$) и увеличением энтропии ($\Delta S < 0$) при образовании иона Me^+ . В то же время на поверхности бериллия и магния образуется защитная оксидная плёнка, которая предохраняет их от взаимодействия с водой. Однако магний с кипящей водой реагирует, так как в этих условиях оксидная плёнка, состоящая из $\text{Mg}(\text{OH})_2$, растворяется.

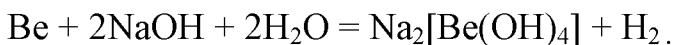
Отношение к кислотам. Все металлы взаимодействуют с разбавленными и концентрированными кислотами



Иключение составляют HF , H_3PO_4 и те металлы, фториды и фосфаты которых малорастворимы в воде (LiF , MgF_2 , CaF_2 , Li_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).



Бериллий пассивируется в холодных концентрированных растворах азотной и серной кислот но, являясь амфотерным металлом, взаимодействует и со щелочами, образуя бериллаты

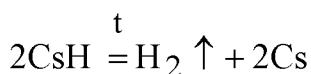


12.6.4. Соединения s-металлов

Гидриды – бесцветные твёрдые вещества, имеющие ионную кристаллическую решётку. Исключение составляют BeH_2 и MgH_2 , которые занимают промежуточное положение между ионными и ковалентными соединениями и являются полимерами $(\text{BeH}_2)_n$, $(\text{MgH}_2)_n$ за счет образования водородной связи между мономерами.

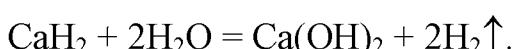
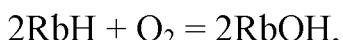
Термическая устойчивость гидридов щелочных металлов уменьшается от LiH к CsH , а среди гидридов щелочноzemельных металлов самым устойчивым является CaH_2 .

При нагревании ионных гидридов происходит их разложение

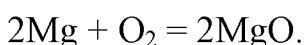
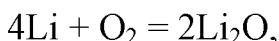


Гидриды содержат анион H^- , определяющий их восстановительные свойства. Восстановительная активность ионных гидридов возрастает с увеличением относительной атомной массы металла, т. е. в ряду $\text{LiH} \rightarrow \text{CsH}$ и $\text{CaH}_2 \rightarrow \text{BaH}_2$.

Все ионные гидриды получают при прямом взаимодействии металла с водородом. Являясь восстановителями, гидриды легко окисляются кислородом, водой, галогенами и др.



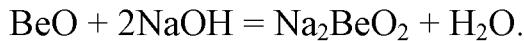
Оксиды – твёрдые, термически устойчивые вещества, с ионной кристаллической решёткой, с очень высокими и сравнительно близкими по величине температурам плавления. Для Be , Mg и щелочно-земельных элементов они составляют 2825°C для MgO и 2650°C для SrO . Все оксиды IA-группы получают косвенным путём (кроме Li_2O), оксиды металлов IIА-группы – непосредственно при взаимодействии металлов с кислородом



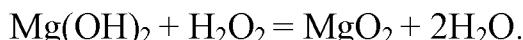
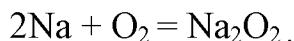
Оксиды практически не проявляют окислительных свойств и не восстанавливаются водородом ($\Delta G > 0$). Все оксиды за исключением BeO и MgO энергично взаимодействуют с водой, а также с кислотами. Оксид бериллия



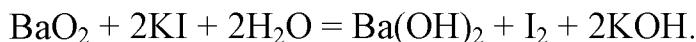
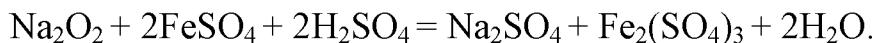
проявляет амфотерные свойства и взаимодействует при нагревании с растворами и расплавами щелочей



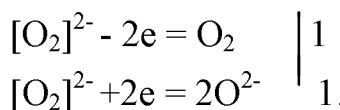
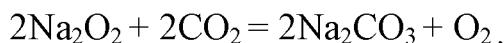
Пероксиды – твёрдые кристаллические вещества, являющиеся солями пероксида водорода H_2O_2 . Их получают окислением кислородом металла (Na_2O_2) – для IА-группы или оксида (BaO_2) для IIА-группы, а также действием пероксида водорода на гидроксиды



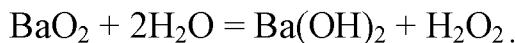
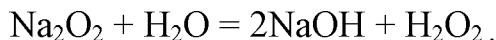
Пероксиды являются сильными окислителями, так как содержат диамагнитный ион $[\text{O}_2]^{2-}$, менее устойчивый, чем молекула O_2



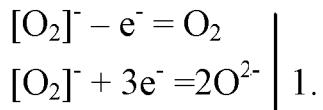
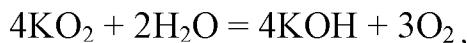
В то же время пероксиды могут проявлять восстановительные свойства и диспропорционировать



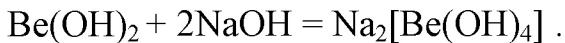
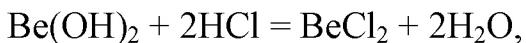
При растворении в воде эти соединения подвергаются практически полному гидролизу, так как кислотные свойства H_2O_2 выражены очень слабо



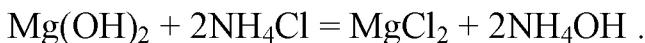
Надпероксиды (супероксиды) щелочных металлов – твердые вещества, являются сильными окислителями и разлагаются под действием воды, влажного воздуха, разбавленных кислот с выделением кислорода:



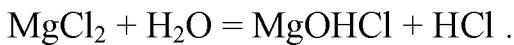
Гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов – сильные основания, кроме $Mg(OH)_2$ и $Be(OH)_2$, т. е. основные свойства усиливаются от $LiOH$ к $FrOH$ и от $Be(OH)_2$ к $Ba(OH)_2$. Все гидроксиды – твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, за исключением $LiOH$, $Be(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$. Они взаимодействуют с кислотами. Гидроксид бериллия амфотерен.



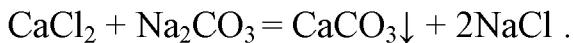
Следует отметить, что гидроксид магния растворяется в воде в присутствии солей аммония, вследствие образования более слабого основания – гидроксида аммония:



Соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде, а многие соли металлов IIА-подгруппы малорастворимы в воде. Соли бериллия и магния в водном растворе подвергаются гидролизу.



Присутствие в воде ионов магния и кальция в виде гидрокарбонатов обуславливает её жёсткость, устранимую, например химическим путём:



Соли лития и бериллия существенно отличаются по свойствам от солей других s-металлов. Так, нитратные соли лития при нагревании разлагаются с образованием оксида, а соли остальных щелочных металлов с образованием солей, например:

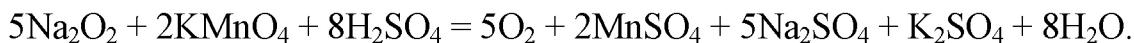
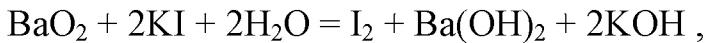


Галогениды бериллия, в отличие от галогенидов магния и щелочноземельных металлов, могут образовывать комплексы



Окислительно-восстановительные свойства соединений s-металлов проявляются в реакциях с участием сильных восстановителей – гидридов и сильных окислителей – пероксидов и надпероксидов.

Пероксиды и надпероксиды проявляют окислительные свойства, но при действии сильных окислителей сами окисляются, могут диспропорционировать.



12.6.5. Применение

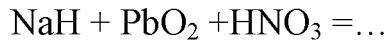
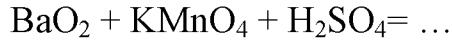
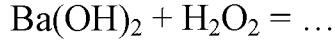
Большая часть s-элементов относится к стратегически важным. Литий, бериллий и магний используются при производстве специальных сплавов для авиаракетной и космической промышленности. Легкие магниевые сплавы обладают твердостью стали и высокой коррозионной стойкостью.

Производство лития в мире сильно выросло в последние годы в связи с тем, что его добавка в криолит – глиноземный электролит алюминиевого производства повышает его электропроводность и позволяет уменьшить удельный расход электроэнергии при производстве алюминия. Кроме того, литий стал широко использоваться в литиевых миниатюрных батарейках для электронных часов и радиоэлектроники.

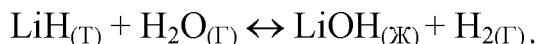
Соединения s-металлов используются в металлургии, медицине, в производстве удобрений, стекла, огнеупорных материалов.

Контрольные вопросы и упражнения

- Как изменяются радиусы и потенциалы ионизации атомов щелочных металлов с ростом порядкового номера элементов? Дайте объяснение наблюдающимся закономерностям на основе электронного строения атомов.
- Докажите диагональное сходство химических свойств атомов бериллия – алюминия, мотивируя уравнениями реакций.
- Предложите все возможные способы переходов по следующей схеме: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{NaCl}$.
- Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде при 18°C составляет $8,21 \cdot 10^{-2}\text{ г}$ в 100 г воды. Вычислите ПР $_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$.
- Сколько литров водорода образуется при взаимодействии 4,6 г натрия с водой?
- Сколько литров водорода выделится на катоде, если вести электролиз водного раствора КОН в течение 2,5 ч при силе тока 1,2 А?
- Рассчитайте массу газа, образовавшегося при смешивании водных растворов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 , если масса сульфата хрома составляет 9,8 г.
- Докажите амфотерность гидроксида бериллия.
- Укажите функции соединений s-металлов в следующих ОВР:



- Напишите выражение констант равновесия для процессов



12.7. Химия р-металлов и их соединений

Большая часть р-элементов относится к неметаллам. Металлические свойства сохраняются только у 9 элементов, причем элементы германий и сурьму можно лишь условно рассматривать как металлы, поскольку им характерны многие неметаллические свойства. Указанные р-металлы имеют конфигурацию валентного слоя ... $ns^2 np^{1-3}$, где $n = 3 - 6$.

	III A	IVA	VA	Увеличение r_a
$n = 3$	Al			
$n = 4$	Ga	Ge		Уменьшение $I_{\text{ион}}$
$n = 5$	In	Sn	Sb	
$n = 6$	Tl	Pb	Bi	Усиление металлических свойств
	$s^2 p^1$	$s^2 p^2$	$s^2 p^3$	

Как правило, р-элементы проявляют разные степени окисления, причем в четных группах они четные, а в нечетных – нечетные. Так, у элементов IVA-группы +2 и +4, а у – VA-группы Sb и Bi +3 и +5.

При переходе от IIIA- к VA-группе высшая степень окисления р-металлов становится менее устойчивой, что объясняется увеличением энергетического различия между s- и p-орбиталами внешнего слоя атома и уменьшением возможности участия в образовании химической связи внешних s-электронов. В подгруппах с ростом порядкового номера устойчивость высшей степени окисления уменьшается. Так, в IIIA-подгруппе характерной степенью окисления атома In является +3, у атома Tl +1; в 4A-подгруппе у атома Sn +4, а у атома Pb +2; в 5A-подгруппе у атома Sb +5, у атома Bi +3.

В отличие от s-, d- и f-металлов, которые проявляют в основном только восстановительные свойства, р-металлы могут быть и окислителями, т. е. проявляют свойства неметаллов. Так, атомы Ge, Sn и Pb имеют низшую степень окисления (-4), атомы Sb и Bi (-3). Устойчивость отрицательной степени окисления в группах сверху вниз уменьшается, поскольку металлические свойства элементов усиливаются.

Особенностью р-металлов является то, что различия в свойствах соседних элементов как внутри группы, так и по периоду выражены значительно сильнее, чем у s-элементов.

12.7.1. Распространение в природе и получение

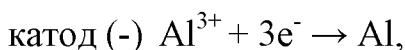
Наиболее широко из р-металлов в земной коре распространен Al (8,8 % мас.), который занимает четвёртое место после элементов O, H и Si.

Элементы Ga ($1,9 \cdot 10^{-3}$ % масс.), In ($2,5 \cdot 10^{-5}$), Tl ($1 \cdot 10^{-4}$) и Ga ($2 \cdot 10^{-4}$) являются редкими и рассеянными. Собственных минералов не образуют и в природе сопутствуют металлам Zn, Pb, Cu, Al. Элементы Sn, Pb, Sb, Bi также малораспространены в земной коре.

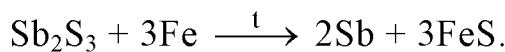
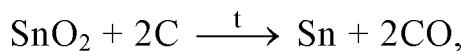


Основные природные соединения р-металлов представлены оксидаами и сульфидами: Al_2O_3 корунд, SnO_2 кассiterит, Bi_2O_5 висмутовая охра, PbS галенит, Sb_2O_3 сурьмяный блеск, Bi_2S_3 висмутин. Кроме того, значительная часть природного Al входит в состав алюмосиликатов, являющихся основой земной коры – KAlSi_3O_8 ортоклаза, $\text{KH}_2\text{Al}_3\text{SiO}_{12}$ слюды, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ каолина.

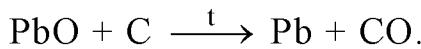
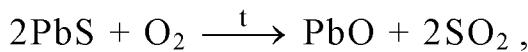
Обычно р-металлы получают электролизом расплавов оксидов (Al) или растворов солей (Ga , In , Tl)



а также пиromеталлургическим восстановлением оксидов и сульфидов (Sn , Pb , Sb , Bi)



Как правило, сульфиды предварительно обжигают на воздухе



Рассеянные элементы получают как побочный продукт ряда производств: Ga – из бокситов на алюминиевых заводах; Zn , Tl , Ge – из сульфидных полиметаллических руд. После предварительного обогащения выделяют концентрат, содержащий 50–90 % получаемого металла, который затем перерабатывают по схеме



12.7.2. Физические и химические свойства

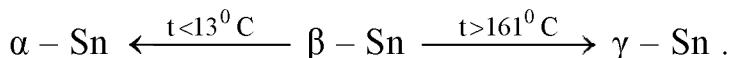
В обычных условиях р-металлы имеют серебристо-белый цвет (Pb и Tl тёмно-серого цвета), хорошо проводят тепло, электрический ток, пластиичны, ковки.

Алмазоподобная структура Ge , слоистая структура устойчивых в обычных условиях Sb и Bi обеспечивают им твёрдость, хрупкость, способность измельчаться в порошок. Изменение типа химической связи от преимущественно ковалентной (Ge , Sb) к металлической (Pb , Bi) сопровождается понижением твёрдости и хрупкости. Это прослеживается в ряду $\text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$, последний самый пластичный из всех известных металлов.



Некоторые из р-металлов обладают уникальными физическими свойствами: у Ві плотность в жидком состоянии больше, чем в твёрдом; Ge может в течение многих месяцев сохранять расплавленное жидкое состояние ($t_{пл} = 29,8^{\circ}\text{C}$); In – мягок, режется ножом.

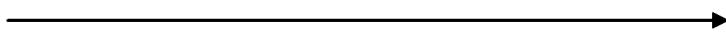
Многие р-металлы (Ge, Sn, Pb) аллотропны. Так, Sn имеет три аллотропные модификации: белое олово ($\beta - \text{Sn}$) – типичный металл, серое олово с алмазоподобной структурой ($\alpha - \text{Sn}$) и модификация ($\gamma - \text{Sn}$). Последние две формы хрупкие, в обычных условиях порошкообразные. Возможны взаимные переходы



Неметаллическая модификация известна для сурьмы, она неустойчива и легко переходит в металлическую форму, сохраняющую от прежнего состояния хрупкость. Для Pb и Ві неметаллические модификации неизвестны.

Таким образом, сверху вниз по подгруппам р-металлов устойчивость металлических форм возрастает. При этом увеличиваются размеры атомов и ионов, уменьшаются потенциалы ионизации.

III A	<u>Al</u>	<u>Ga</u>	<u>In</u>	<u>Tl</u>	IVA	<u>Ge</u>	<u>Sn</u>	Pb
c.o.	+3			+1, +3		-4	+2	+4



B

В обычных условиях Al покрывается прочной оксидной плёнкой толщиной 10 мкм, определяющей его высокую коррозионную устойчивость. Подобным образом окисляются Pb и Tl, поэтому не имеют металлического блеска. При нагревании на воздухе или в токе O_2 все р-металлы образуют оксиды: Sb_2O_3 , Tl_2O , Tl_2O_3 , SnO_2 , PbO .

Мелко раздробленный Al сгорает в токе кислорода в присутствии взвешенных частиц Fe, создавая температуру пламени 3500°C ,

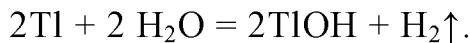


При повышенной температуре р-металлы образуют бинарные соединения с неметаллами, проявляя устойчивые степени окисления: +4 (Ge, Sn), +3 (Al, Ga, In, Sb, Bi). +2 (Pb), +1(Tl) – GeCl_4 , GaBr_3 , Al_4C_3 , Tl_2S и др.

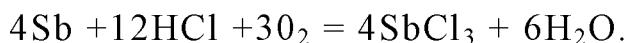
В электрохимическом ряду напряжения Al занимает положение между Mg и Zn и относится к активным металлам. Элементы Ga, In, Tl, Sn, Pb расположены до водорода; Ge, Sb, Bi после него. Стандартные электродные потенциалы р-металлов изменяются в довольно широких пределах: от $-1,66$ в (Al) до $+0,24$ в (Sb). Величины E° свидетельствуют, что высокой химической активностью р-металлы не обладают (за исключением алюминия). Этим определяется их отношение к воде, кислотам и щелочам. В воде все рассматриваемые металлы устойчивы, однако Al, лишённый



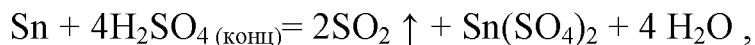
оксидной плёнки, способен энергично разлагать воду. Tl медленно реагирует, образуя щелочь $TlOH$



В кислотах-неокислителях (HCl , $H_2SO_{4(разб)}$) легко растворяются Al, Ga, In, медленно Sn. Металлы Tl и Pb в среде этих кислот пассивируются, вследствие образования нерастворимых в воде соединений Tl_2SO_4 , $TlCl$, $PbSO_4$ и $PbCl_2$. Малоактивные металлы Ge, Sb, Bi могут растворяться в HCl и $H_2SO_{4(разб)}$, в присутствии окислителя O_2



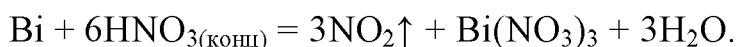
С концентрированной H_2SO_4 при нагревании взаимодействуют все металлы, за исключением Al, который пассивируется в ней:



Различие в химической природе р-металлов, заметное уже в реакциях с $H_2SO_{4(конц)}$, проявляется в отношении их к азотной кислоте. Металлы, имеющие неметаллические признаки (Ge, Sn, Sb), окисляются $HNO_{3(конц)}$ до соответствующих кислот или оксидов – германиевой H_2GeO_3 ($GeO_2 \cdot n H_2O$), оловянной H_2SnO_3 ($SnO_2 \cdot 2H_2O$), сурьмяной H_3SbO_4 ($Sb_2O_5 \cdot n H_2O$)



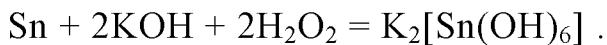
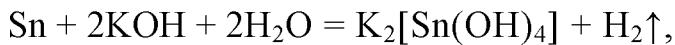
Bi и Pb по отношению к HNO_3 любых концентраций выступают как металлы



Al пассивируется $HNO_{3(конц)}$, по-видимому, за счёт упрочнения оксидной плёнки. Окислительные смеси кислот ($HNO_3 + HCl$, $HNO_3 + HF$) легко растворяют р-металлы

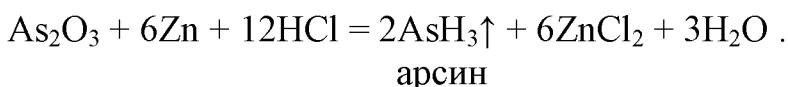
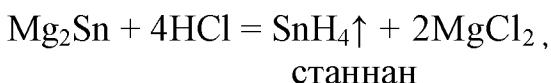


Растворы щелочей активно взаимодействуют с Al и Ga, медленно при нагревании с In, Sn, Pb. В присутствие окислителей процесс заметно ускоряется и идёт глубже



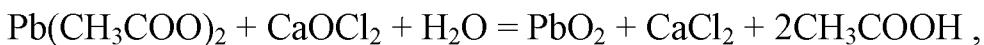
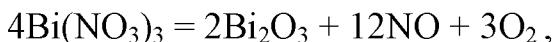
12.7.3. Соединения р-металлов

Гидриды известны для всех р-металлов: $(\text{AlH}_3)_n$, $(\text{GaH}_3)_n$, $(\text{InH}_3)_n$, $(\text{TlH}_3)_n$. Это полимерные твёрдые соединения, обладающие амфотерными свойствами. Гидриды SbH_3 , BiH_3 , GeH_4 , SnH_4 – неустойчивые ядовитые газы; Ge_2H_6 и Ge_3H_8 – жидкости. Получают гидриды, как правило, косвенным путём



Устойчивость гидридов сверху вниз по подгруппам уменьшается (BiH_3 и PbH_4 в свободном состоянии не выделены), это вызвано уменьшением доли ковалентности связи Me-H. Гидриды проявляют восстановительные свойства, причём в ряду $\text{GeH}_4 - \text{SnH}_4 - \text{PbH}_4$ и $\text{AlH}_3 - \text{SbH}_3 - \text{BiH}_3$ они усиливаются.

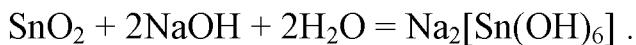
Оксиды образуют все р-металлы. При сгорании некоторых р-металлов в кислороде образуются высшие оксиды (Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , GeO_2 , SnO_2), в ряде случаев – низшие (Tl_2O , PbO , Sb_2O_3 , Bi_2O_3). Нередко для получения оксидов используют известные методы:



Аномальными свойствами обладает оксид Tl_2O – при растворении его в воде образуется щёлочь TlOH . В целом оксиды р-металлов – это нерастворимые в воде, амфотерные по свойствам соединения (за исключением основных Tl_2O , Bi_2O_3). Типично амфотерный оксид Al_2O_3 .

Для элементов одной группы с ростом порядкового номера амфотерные свойства оксидов ослабеваются, усиливаются основные ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$). В большей мере это характерно для низших оксидов ($\text{GeO} - \text{SnO} - \text{PbO}$). Высшие оксиды являются кислотообразующими, поэтому легче растворяются в щелочах

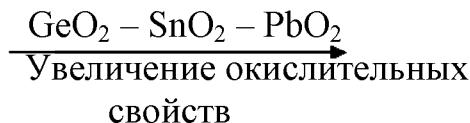
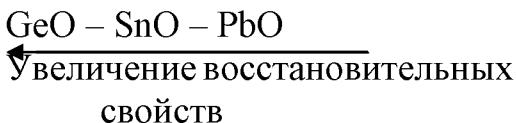




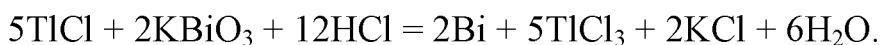
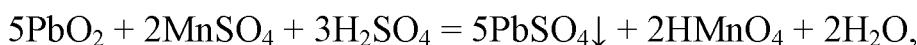
Высшие оксиды, как правило, неустойчивы.



Приведенные выше оксиды – это сильнейшие окислители в отличие от низших оксидов (Ti_2O , GeO), проявляющих восстановительные свойства.



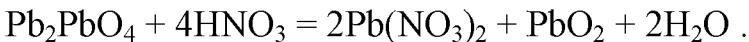
Так, соединения Pb (+4) – сильнейшие окислители, особенно в кислой среде, соединения Tl (+1) – восстановители



Для свинца известны смешанные оксиды состава Pb_2O_3 и Pb_3O_4 (свинцовый сурик). Амфотерному оксиду PbO_2 соответствуют две кислоты: метасвинцовая H_2PbO_3 и ортосвинцовая H_4PbO_4 . Последняя в свободном виде не существует. Устойчивы соли этих кислот, называемые мета- и ортоплюмбатами. Смешанные оксиды можно представить в виде указанных солей

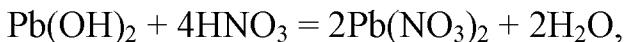


Возможность этого подтверждает обменная реакция с разбавленной азотной кислотой



Гидроксиды р-металлов – малорастворимые соединения. Все они амфотерны (кроме TlOH и Bi(OH)_3), причём усиление основных свойств наблюдается с увеличением размеров атомов.

Обладая амфотерностью, гидроксиды растворяются в кислотах и щелочах



Таким образом, в гидроксидах Э(OH)_2 преобладают основные свойства, гидроксиды Э(OH)_4 являются кислотными. Они легко теряют воду. Исключение составляет TlOH устойчивый до 100°C . Он является сильным основанием, хорошо растворимым в воде.

Высшим оксидам соответствуют очень слабые, малорастворимые кислоты переменного состава $\text{MeO}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ или $\text{Me}_2\text{O}_5 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$.



Выделить германиевую H_2GeO_3 , оловянную H_2SnO_3 и свинцовую кислоты очень трудно. При их получении образуются коллоидные растворы, переходящие в белые студенистые осадки переменного состава $EO_2 \cdot n H_2O$. Кислоты получают в результате реакций

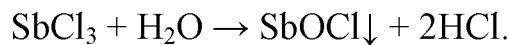


Галиды р-металлов состава MeG_3 , MeG_2 и MeG (Tl) – солеобразные соединения, последнее типично ионное, первые – сохраняют значительную долю ковалентности (известен димер Al_2Cl_6). Молекулы высших галогенидов ($SbCl_5$, $GeCl_4$, $SnCl_4$) ковалентны.

Галиды р-металлов обладают кислотными свойствами и образуют с галогенидами щелочных металлов комплексные соединения



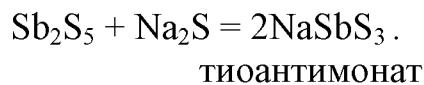
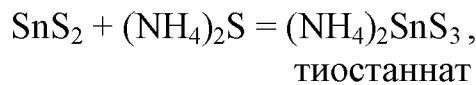
При растворении в воде галогениды этих металлов гидролизуются, причём чем выше степень окисления элемента, тем больше степень гидролиза вследствие усиления кислотных свойств. Для элементов Sb и Bi характерно образование малорастворимых оксосолей ($SbOCl$, $BiONO_3$).



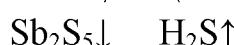
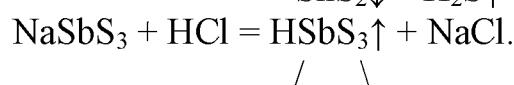
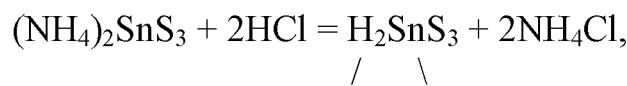
Следует отметить, что PbF_4 , и $PbCl_4$ крайне неустойчивы.

Сульфиды р-металлов нерастворимые в воде соединения, близкие по кислотно-основным свойствам к соответствующим оксидам.

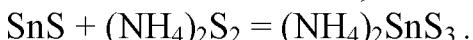
Высшие сульфиды проявляют преимущественно кислотные свойства, поэтому легко растворяются в основных сульфидах, образуя тиосоли



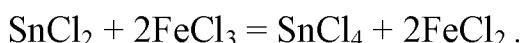
Тиосоли устойчивы, но соответствующие им тиокислоты в момент получения разлагаются:



Низшие сульфиды имеют в большей степени основные свойства. Являясь сильными восстановителями, они окисляются полисульфидами, например:



Таким образом, соединения Tl (+3), Pb (+4), Bi (+5) проявляют сильно выраженные окислительные свойства, а соединения Tl (+1), Ge (+2), Sn (+2), Sb (+3) – восстановительные.



12.7.4. Применение

Алюминий – второй после железа металл по масштабам его применения в современной технике. Используют как чистый Al (изготовление проводов, металлотермия), так и его многочисленные облегчённые, коррозионно-устойчивые сплавы. Разнообразное применение в фотоэлементах, полупроводниковых лазерных, оптических приборах имеют материалы, содержащие остальные элементы IIIA-группы – Ga, In, Tl. Они также широко используются в производстве огнеупорной керамики, лазеров, абразивных материалов.

На основе элементов Sn, Pb, Sb и Bi создают различные по свойствам сплавы: антифрикционные ("бабиты"), легкоплавкие (типографские сплавы, припои), бронзы, высокотвердые сплавы (пластины для аккумуляторов). Металлический Ge и его соединения, интерметаллиды Sb и Bi со многими металлами применяются в качестве полупроводников в электронике.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Определите, может ли самопроизвольно протекать процесс $\text{WO}_3 + 2\text{Al} = \text{W} + \text{Al}_2\text{O}_3$?
2. Напишите электронно-графическую формулу иона Al^{3+} и покажите орбитали, участвующие в образовании донорно-акцепторных связей в молекуле Na_3AlF_6 .
3. Почему Al_2S_3 получают прямым синтезом твердых алюминия и серы, а не из водного раствора?
4. Укажите изменение кислотно-основных свойств гидроксидов в ряду $\text{Ge(OH)}_2 - \text{Pb(OH)}_2$ и $\text{Ge(OH)}_4 - \text{Pb(OH)}_4$.
5. Какова концентрация ионов Pb^{2+} в насыщенном растворе над осадком $\text{Pb}(\text{OH})_2$, если ПР $\text{Pb}(\text{OH})_2 = 1,1 \cdot 10^{-20}$?
6. Составьте уравнения реакции и укажите, какие свойства SnS_2 они характеризуют: $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{SnS} \rightarrow \text{Na}_2\text{SnO}_3 \rightarrow \text{SnS}_2$.
7. Укажите способ получения арсина и стибина.



8. Какие свойства проявляет висмутат натрия при его взаимодействии с $Mn(NO_3)_2$ в азотнокислой среде?
9. Охарактеризуйте свойства соединений сурьмы (+3), учитывая существование следующих веществ: $Sb(NO_3)_3$ и $K[Sb(OH)_4]$.
10. Вычислите потенциал сурьмяного электрода в 0,001M растворе $Sb(NO_3)_3$.

12.8. Химия d-металлов и их соединений

Переходными называют элементы, в атомах или ионах которых d- и f-подуровни частично заполнены электронами, в атомах этих элементов наблюдается переход от частично заполненного предвнешнего слоя к устойчивой оболочке, содержащей 18 (d-элементы) и 32 (f-элементы) электронов. Все переходные элементы – металлы.

К d-металлам относятся элементы побочных подгрупп Периодической системы Д. И. Менделеева (короткий вариант с 8 группами) или расположенные в больших периодах между s- и p-элементами (вариант с длинными периодами, 18 группами элементов). Они осуществляют переход между типичными металлами и неметаллами, отсюда их название – переходные элементы (или переходные металлы, так как им присущи свойства металлов). Это элементы побочных IB–VIIIIB-подгрупп. Из 109 элементов периодической системы 40 относятся к d-элементам, из них последние 7 радиоактивны и входят в незавершенный седьмой период.

Атомы d-элементов характеризуются общей электронной формулой $(n - 1)d^{1-10}ns^{0-2}$. Для образования химической связи d-элементы предоставляют валентные электроны внешнего (s-) и предвнешнего (d-) слоя. При переходе к каждому последующему элементу от скандия $4s^23d^1$ до цинка $4s^23d^{10}$ идет последовательное заполнение внутреннего (3d) электронного слоя. Аналогичное явление наблюдается при переходе от $_{39}Y$ ($5s^24d^1$) до $_{48}Cd$ ($5s^24d^{10}$) и от $_{57}La$ ($6s^25d^1$) до $_{80}Hg$ ($6s^25d^{10}$).

В *периоде* слева направо происходит некоторое уменьшение атомного радиуса элементов. Это обусловлено эффектом «d-сжатие», вызванного постепенным повышением заряда ядер и усилением кулоновского притяжения электронов к ядру.

Увеличение числа электронов иногда сопровождается немонотонностью заселения d-орбиталей. Например, у атомов хрома ($_{24}Cr$) и ванадия ($_{23}V$), а также у иридия ($_{77}Ir$), платины ($_{78}Pt$) происходит увеличение числа электронов на d-орбитали не на один, а сразу на два. Палладий является единственным d-элементом с незаполненным s-подуровнем. Это объясняется стремлением d-элементов приобрести устойчивые состояния электронов: d^{10} – характерное для атомов Zn, Cd, Hg и d^5 – для атомов Mn, Mo, Re. По видимому, это является причиной «проскока» одного электрона с s-подуровня на d-подуровень.

Атомный радиус в побочных подгруппах несколько уменьшается или остается практически неизменным за счет сокращения размеров



внутренних f-орбиталей («лантаноидное сжатие») практически полностью компенсирует его рост за счет появления нового энергетического уровня. Это приводит к практическому совпадению радиусов циркония и гафния, ниобия и тантала, молибдена и вольфрама, технеция и рения.

Элементы этих пар очень близки по физическим и особенно по химическим свойствам. Первые шесть элементов встречаются в одних рудных месторождениях, трудно разделяются; их иногда называют *элементами-близнецами*.

Явление «лантаноидного сжатия» приводит к тому, что сверху вниз в *побочных подгруппах* (кроме IIIB) увеличиваются первые потенциалы ионизации, при этом химическая активность металлов уменьшается в противоположность элементам главных подгрупп.

VIB J _{ион.} , эВ	IB J _{ион.} , эВ	ПВ J _{ион.} , эВ	
Mn 7,44	Cu 7,72	Zn 9,38	в возрастание энергии ионизации,
Tc 7,28	Ag 7,57	Cd 8,99	уменьшение металлических свойств
Re 7,88	Au 9,22	Hg 10,43	и восстановительной активности.

Для элементов IIIB-группы атомные радиусы возрастают (от 0,164 нм до 0,203 нм), потенциалы ионизации закономерно уменьшаются (от 6,56 эВ до 5,12 эВ), химическая активность увеличивается, благодаря чему они проявляют большее сходство с элементами главных подгрупп, чем побочных. По реакционной способности элементы подгруппы скандия уступают лишь щелочным и щелочноземельным металлам.

В *периодах* с увеличением заряда ядра d-элементов металлические свойства уменьшаются, а значения первых потенциалов ионизации возрастают:

Группа	IV	V	VI	VII	VIII		
	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
первый							
J _{ион.} , эВ	6,84	6,88	7,10	7,28	7,37	7,46	8,34

Минимальные восстановительные свойства в периодах с ростом порядкового номера проявляют тяжелые металлы VIIIB- и IB-групп. За свою инертность они названы *благородными*.



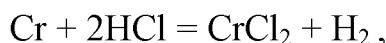
Группа	VIIIB				1B
	Pd	Os	Ir	Pt	
первый					Au
$J_{\text{ион}}$, эВ	8,34	8,70	9,10	9,00	9,23
$E^0_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}}$, В	0,99	0,70	1,10	1,20	–

Известно, что восстановительная способность металла определяется не только его энергией ионизации ($M - ne^- \rightarrow M^{n+}$; $\Delta J_{\text{ион}} > 0$), но и энタルпией гидратации образовавшегося катиона ($M^{n+} + mH_2O \rightarrow M^{n+} \cdot mH_2O$; $\Delta H_{\text{гидр}} < 0$). Энергии ионизации d-элементов в сравнении с другими металлами велики, но они компенсируются выигрышем в энталпии гидратации их ионов. Вследствие этого электродные потенциалы

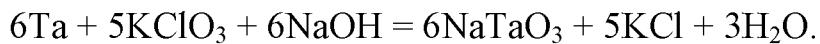
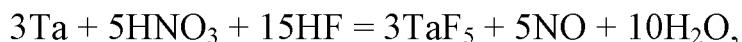
большинства d-элементов отрицательны ($E^0_{Zr^{4+}/Zr} = -1,529$ В; $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0,403$ В).

Металлы, стоящие за лантаноидами, благодаря f-сжатию имеют пониженную активность и большие потенциалы ионизации. Поэтому 3d-элементы по химической активности существенно отличаются от 4d- и 5d-элементов.

Так, элементы 4-го периода (3d) практически все растворимы в кислотах.



Элементы 5-го и особенно 6-го периодов химически инертны: тантал, вольфрам, рений, осмий устойчивы по отношению к кислотам и растворяются лишь в смеси азотной и плавиковой кислот или расплавленных щелочах в присутствие сильного окислителя



Для большинства d-элементов четвертого периода характерен большой набор валентных состояний. Поскольку часть валентных электронов находится на s-орбиталях, то проявляемые ими низшие степени окисления, как правило, равны двум. Исключение составляют элементы, ионы которых Э^{+3} и Э^{+4} имеют устойчивые конфигурации d^5 , d^6 и d^{10} (Sc^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{+} , Ag^{+} , Au^{+}). В пятом и шестом периодах элементы, как правило, проявляют высшие степени окисления, равные номеру группы.

Так, побочную подгруппу V-группы периодической системы состав-



ляют элементы – ванадий V, ниобий Nb, tantal Ta. Проявляемые ими степени окисления для V составляют (+2), +3, (+4), +5; для Nb – (+5), для Ta – (+5). В скобки взяты наиболее характерные степени окисления. Для Nb и Ta это высшие степени окисления.

В VIII^B-группе максимальная степень окисления +8 свойственна только двум элементам – рутению и осмию (OsO_4 , RuO_4). У остальных элементов этой подгруппы степень окисления не превышает шести, например, K_2FeO_4 , IrF_6 , PtF_6 , для кобальта и никеля она не более трех (+3).

Характерными для элементов VIII^B-группы являются следующие степени окисления:

Fe	Co	Ni	семейство железа,
+2, (+3), +6,	+2, (+3)	+2, (+3)	
Ru	Rh	Pd	легкие платиновые металлы,
+3, (+4), +6, +8	+4, (+3)	(+2), +4	
Os	Jr	Pt	тяжелые платиновые металлы.
+4, +6, (+8)	+3, (+4)	+2, (+4), +6	

Выделены наиболее характерные степени окисления.

Особенность элементов VIII^B-группы в том, что им свойственно как горизонтальное сходство, так и вертикальное. Например, Fe, Co, Ni имеют горизонтальное сходство, Fe, Ru, Os – вертикальное сходство, причем первое выражено больше, чем второе.

Из всех переходных металлов только медь, серебро и золото образуют соединения, в которых их степень окисления выше номера группы (+1, +2, +3). Наиболее устойчивыми степенями окисления элементов IB-группы являются для Cu – (+2), Ag – (+1), Au – (+3).

12.8.1. Окислительно-восстановительные свойства

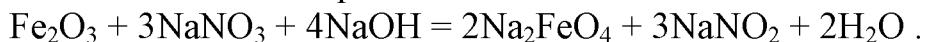
В периоде с увеличением заряда ядра наблюдается уменьшение устойчивости соединений в высшей степени окисления. Одновременно увеличиваются стандартные окислительно-восстановительные потенциалы следующих редокс-пар:

Система E^0 , В	$\text{HVO}_3/\text{VO}^{2+}$ 0,9	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ 1,33	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 1,51	$\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ 1,90
→				
услаждение окислительной активности				

Наибольшая окислительная активность проявляется ими в кислой среде, причем она увеличивается в ряду: дихромат-, перманганат- и феррат-ион.



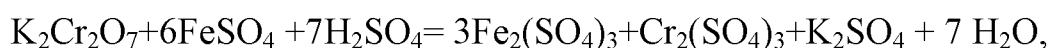
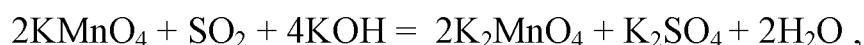
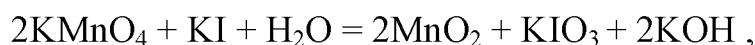
Последние образуются при действии на железо и его соединения сильных окислителей в щелочной среде



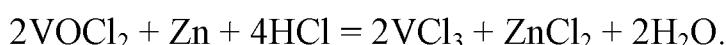
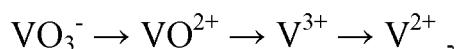
Проявляя окислительные свойства, ферраты окисляют соли марганца (+2), хрома (+2) до соответствующих солей металлов в высшей степени окисления (перманганатов, дихроматов):



В водных растворах состав продуктов восстановления перечисленных выше ионов существенно зависит от среды. Например:



Восстановление соединений d-металлов в высшей степени окисления может протекать ступенчато. В частности, восстановление соединений ванадия (+5) в кислой среде протекает по схеме



В подгруппах сверху вниз устойчивость соединений в высшей степени окисления увеличивается, о чем свидетельствует характер изменения энергии Гиббса однотипных соединений:

Соединения	ΔG° , кДж/моль	Соединения	ΔG^0 , кДж/моль	Устойчивость соединений возрастает
CrO_3	-506	Mn_2O_7	-543	
MoO_3	-668	Tc_2O_7	-936	
WO_3	-763	Re_2O_7	-1165	

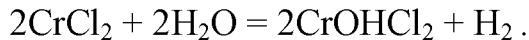
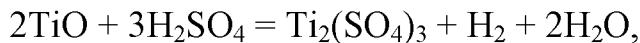
При этом одновременно уменьшаются их окислительные свойства. Например:



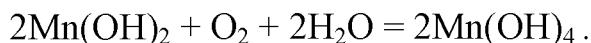
Соединения переходных металлов 4-го периода в высшей степени окисления имеют кислотный характер и являются сильными окислителями (CrO_3 и K_2CrO_4 , Mn_2O_7 и KMnO_4), а 6-го периода – восстанавливаются с трудом (WO_3 , Re_2O_7 и соли соответствующих им кислот H_2WO_4 , HReO_4).



Соединения с низшей степенью окисления элемента являются в химических реакциях преимущественно восстановителями. Например, оксид титана TiO вытесняет водород из кислот, подобно активным металлам, а $CrCl_2$ – из воды



Гидроксид марганца $Mn(OH)_2$ на воздухе буреет, окисляясь до $Mn(OH)_4$



В низших валентных состояниях (+1, +2 и +3) d-элементы образуют соединения преимущественно ионного характера (TiF_2 , $ZrCl_2$, ZnO , MgF_2). В соединениях с более высокими валентными состояниями возникают связи ковалентного типа ($Ti(SO_4)_2$, $TiCl_4$, VF_5 , CrO_2Cl_2).

Соединения переходных металлов с промежуточной степенью окисления могут быть как окислителями, так и восстановителями. Склонность этих соединений к реакциям диспропорционирования объясняется их окислительно-восстановительной двойственностью



Таким образом, соединения d-элементов в зависимости от степени окисления металла и проявляемых ими свойств можно разделить на три группы ([табл.12.5](#)).

Таблица 12.5
Зависимость свойств соединений d-металлов от степени окисления

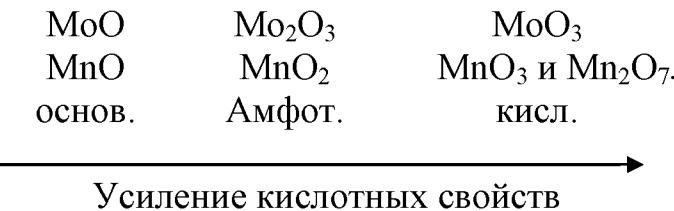
Степень окисления элемента	Низшая положительная +1, +2	Промежуточная +3, +4	Высшая +4, +5, +6, +7, +8
Свойства соединений	основные, восстановительные	амфотерные, окислительно-восстановительные	кислотные, окислительные
Тип связи	ионный	ковалентно-полярный	преимущественно ковалентный
Примеры	Mo^{2+} , V^{2+} , Mn^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} ,	Mo^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ,	Mo^{6+} , V^{5+} , Mn^{7+} , Cr^{6+} ,

12.8.2. Кислотно-основные свойства

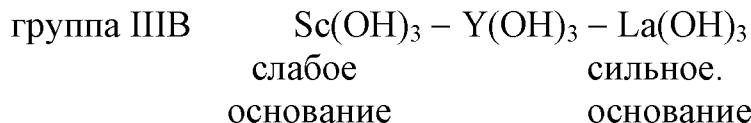
Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов d-элементов зависят от ионного радиуса и заряда центрального иона, как и для гидроксидов р-элементов.

С ростом степени окисления атома одного элемента кислотные свойства соответствующих соединений усиливаются.

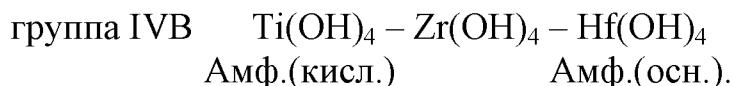




В пределах одной подгруппы для гидроксидов и оксидов d-элементов в одинаковой степени окисления характерно увеличение основных свойств:



Следует отметить, что гидроксиды d-элементов подгрупп IIIB, IVB, VB, в высшей степени окисления могут проявлять амфотерные свойства



Основные свойства →

Для элементов IVB–VIB-групп в высших или близких к ним валентных состояниях химия водных растворов достаточно сложна. В зависимости от концентрации их солей и значений pH раствора образуются оксокатионы различного состава: TiO²⁺ (титанил), VO²⁺ (ванадил), VO₂⁺ (диоксованадил), MoO₂²⁺ (молибденил). Эти ионы образуют многочисленные соли, которые обычно получают при взаимодействии оксидов или гидроксидов с сильными кислотами.

В периоде кислотные свойства гидроксидов в высшей степени окисления металла усиливаются

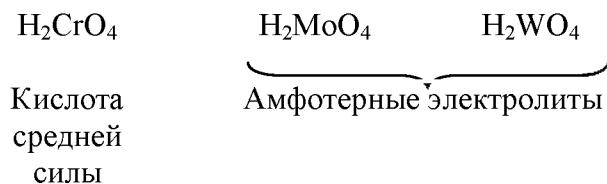


Усиление кислотных свойств →

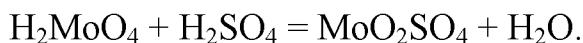
Гидроксид H₂FeO₄ в свободном виде не получен. Устойчивы его соли – ферраты.

В ряду гидроксидов VIB-группы с общей формулой H₂ЭО₄ сила кислот уменьшается





Так, при взаимодействии с сильными кислотами H_2MoO_4 и H_2WO_4 образуются оксосоли



Образование оксосоединений характерно и для элементов подгрупп титана и ванадия.



Вследствие незаполненности d-оболочек и наличия близких по энергии ns- и пр-подуровней, d-элементы склонны к комплексообразованию. Максимум способности к комплексообразованию приходится на d-элементы IB-, IIB- и VIIIIB-групп – Fe, Co, Ni, Pt, Cu, Ag, Zn и др. Их комплексные соединения, как правило, окрашены и часто парамагнитны, причем устойчивость комплексных ионов d-элементов сильно зависит как от количества электронов на d-подуровне, так и от воздействия на них поля окружающих лигандов. Комплексные соединения переходных металлов многообразны, например:



У d-элементов лишь небольшая часть валентных электроновделокализована по всему кристаллу (тогда как у щелочных и щелочноземельных металлов валентные электроны полностью отданы в коллективное пользование). Остальные d-электроны участвуют в образовании направленных ковалентных связей между соседними атомами. Таким образом, эти элементы в кристаллическом состоянии обладают не чисто металлической связью, а ковалентно-металлической. Поэтому все они твердые (кроме Hg) и тугоплавкие (за исключением Zn, Cd) металлы.

Неметаллы H₂, N₂, C с d-металлами образуют соединения, не подчиняющиеся классическим представлениям о валентности: W₂C, VN₂, Fe₃C, NbN_{0,38-1,2} и др. Их называют нестехиометрическими соединениями или *бертоллидами*. Как правило, это металлоподобные вещества с высокой твердостью, электропроводностью, тугоплавкостью и устойчивостью к коррозии. Некоторые из них при низких температурах обладают сверхпроводимостью. (VN, NbN, WC, MoC и др.). Хрупкие металлоподобные гидриды Ti, Zr, Hf (ЭH₂) используются для нанесения металлов на поверхности готовых изделий. Элементы IVB, VB-подгрупп и частично VIIIIB (элементы семейства железа, а также палладий и платина) образуют гидриды внедрения, в которых атомы водорода находятся между атомами металлической решетки. Исключение составляет Pd, для



которого известно соединение Pd_4H_3 . Металлы с заполненным d-подуровнем (Cu , Ag , Zn , Cd) с водородом не взаимодействуют.

Все эти соединения d-металлов находят широкое применение в технике как конструкционные и абразивные материалы (сплавы типа «победит»), катализаторы и сверхпроводники (NbC , TaN , MoC , NbN , WC). Обработка поверхности металла метаном, бороводородами, аммиаком, позволяющая создать карбидный, боридный или нитридный слой, повышает коррозионную стойкость и механическую прочность изделия.

Контрольные вопросы и упражнения

- Назовите важнейшие природные соединения меди. В чем сущность пиromеталлургического производства меди?
- Напишите уравнение реакции взаимодействия Cu с концентрированной соляной кислотой.
- Напишите уравнение реакции образования гидроксида меди (II)? Какие комплексы он образует при взаимодействии с концентрированными растворами щелочей и аммиаком?
- Какие процессы протекают при переходе: $ZnS \rightarrow ZnO \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2$?
- Охарактеризуйте поведение цинка и кадмия в растворах щелочей.
- Определите характерные степени окисления титана, циркония и гафния.
- Как изменяются восстановительные свойства металлов в подгруппе титана сверху вниз?
- Сравните окислительные свойства в ряду оксидов V_2O_5 – Nb_2O_5 – Ta_2O_5 .
- Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить превращения: $V \rightarrow VF_5 \rightarrow VOF_3 \rightarrow V_2O_5$.
- Напишите уравнения реакции получения молибденовой кислоты из молибдата аммония и ее взаимодействие со щелочью и соляной кислотой.
- Составьте формулы комплексных соединений платины (II): $PtCl_2 \cdot 3NH_3$, $PtCl_2 \cdot NH_3 KCl$, $PtCl_2 \cdot 2NH_3$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений. Составьте выражения их констант нестабильности.
- Охарактеризуйте свойства оксидов и гидроксидов платиновых металлов в степени окисления +4 и +6. Выразите формулой состав этих соединений.

12.9. Химия f-металлов и их соединений

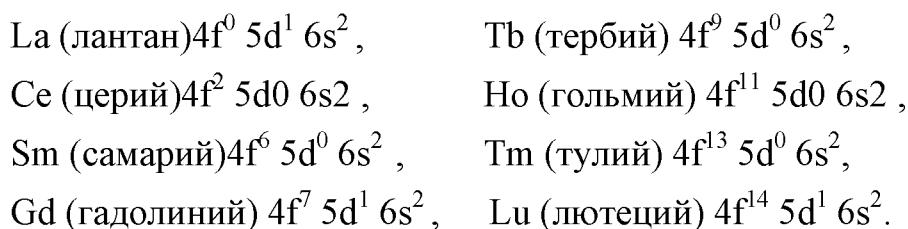
Побочную подгруппу третьей группы периодической системы элементов составляют электронные аналоги – скандий, иттрий, лантан, актиний – с конфигурацией валентных электронов $(n - 1)d^1ns^2$. При переходе к ионам



единственный d-электрон теряется, поэтому такие элементы лишь формально являются переходными d-металлами. Их свойства более близки к f-элементам и рассматриваются обычно вместе с последними.

Элементы, у которых происходит последовательное заполнение 4f- или 5f-подуровня, называются f-элементами. 4f-подуровень заполняется у 14 элементов, следующих за лантаном (Ce–Lu), их называют *лантоидами* (Ln). 5f-элементы (Th–Lr) называют *актиноидами* (An). Иттрий, лантан и 14 лантоидов (Ce–Lu) необычайно сходны по свойствам, в природе встречаются вместе в одних и тех же минералах, их принято называть *редкоземельными элементами* (РЗЭ).

Согласно химическим и спектроскопическим данным при большой энергетической близости 4f- и 5d-состояний для лантоидов более энергетически выгодным оказывается все же 4f-состояние. Поэтому в их атомах один 5d электрон, имеющийся у La, переходит (за исключением Gd) на 4f - подуровень:



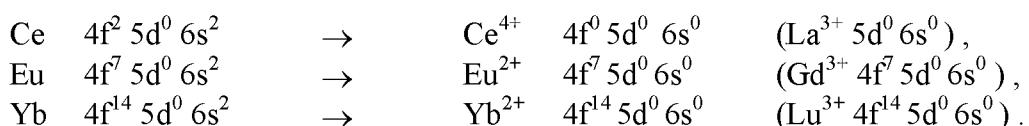
По характеру заполнения 4f -подуровня лантоиды разделяются на два подсемейства.

1. Первые семь элементов (Ce–Gd) , у которых в соответствии с правилом Хунда заполняются 4f-орбитали одним электроном, образуют подсемейство церия.

2. Семь остальных элементов (Tb–Lu), у которых происходит заполнение 4f-орбиталей вторым электроном, объединяются в подсемейство тербия.

При незначительном возбуждении один из 4f-электронов (реже два) переходит в 5d-состояние. Наибольшая вероятность перехода электронов с 4f на 5d-подуровень у церия. Остальные 4f-электроны экранированы от внешнего воздействия $5s^2 5p^6$ -электронами и на химические свойства большинства лантоидов влияние не оказывают. Таким образом, свойства лантоидов в основном определяют $5d^1 6s^2$ -электроны. В связи с этим РЗЭ проявляют большое сходство с d-элементами 3 группы – Sc и его аналогами.

Устойчивая степень окисления лантоидов равна +3. Наличие "аномальных" степеней окисления объясняется стремлением атомов за счет потери от 1 до 4 электронов приобрести устойчивые конфигурации ($4f^0, 4f^7, 4f^{14}$) ближайшего из ионов $La^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}$:



В отличие от d-элементов координационные числа лантаноидов могут превышать 9 и достигать 11, 12, 13 и других значений, так как в образовании химических связей участвуют орбитали 6s-, 5d - и 4f-подуровней.

Семейство актиноидов состоит из 14 элементов с атомными номерами 90–103. Согласно теории строения атома, у этих элементов должно происходить заполнение электронами третьего снаружи 5f-подуровня, подобно подуровню 4f у лантаноидов. Установлено, что в атомах тяжелых элементов периодической системы 7s-, 6d- и 5f-состояния энергетически очень близки друг к другу, поэтому однозначное определение электронной конфигурации актиноидов затруднено ($\text{Th} - 6\text{d}^2 7\text{s}^2$, $\text{U} 5\text{f}^3 6\text{d}^1 7\text{s}^2$, $\text{Pu} - 5\text{f}^6 7\text{s}^2$ и т. д.). Наиболее распространена для актиноидов степень окисления +3, однако нередко встречаются и более высокие ее значения

Th +4	Pa +5	U +6	Np +7	Pu +7	Am +6	Cm +4
Bk +4	Cf +3	Es +3	Fm +3	Md +3	No +3	Lr +3

Подобно лантаноидам первые семь элементов семейства актиноидов можно объединить в подсемейство тория ($\text{Th}-\text{Cm}$), а остальные семь элементов – в подсемейство берклия ($\text{Bk}-\text{Lr}$). Координационные числа актиноидов разнообразны: от 4 до 12.

Анализ структуры атомов лантаноидов и актиноидов показывает, что элементы обоих семейств близки по свойствам, а соединения элементов каждого семейства сходны между собой, так как число электронов на наружном и втором снаружи энергетических уровнях почти у всех элементов одинаково и равно трем.

Изучение актиноидов существенно затруднено радиоактивным распадом их атомов и радиоактивным излучением.

Свойства лантаноидов, обусловленные наличием 4f-электронов, можно разделить на две группы.

1) Монотонно изменяющиеся свойства по ряду лантаноидов:

- радиусы атомов и ионов лантаноидов уменьшаются
(лантаноидное сжатие)



Металл	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
R ат., нм	0,18 2	0,18 3	0,18 2	–	0,1 80	0,2 04	0,1 80	0,1 78	0,1 77	0,1 77	0,1 76	0,1 75	0,1 94	0,1 75

– потенциалы ионизации при этом закономерно увеличиваются

Металл	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
J ион., эВ	5,47	5,42	5,49	5,5 5	5,6 3	5,6 6	6,1 6	5,8 5	5,9 3	6,0 2	6,1 0	6,1 8	6,2 5	6,1 5

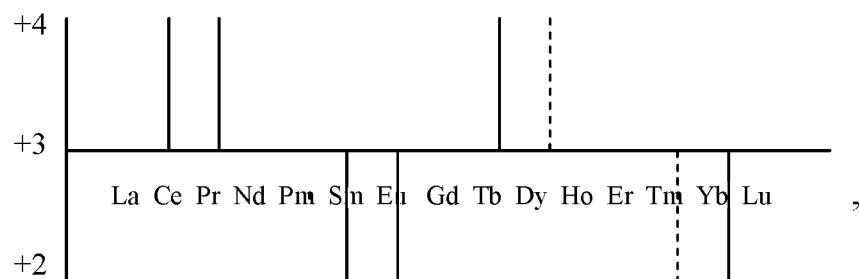
– стандартные электродные потенциалы возрастают

Металл	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
Стандартный электродный потенциал	-2,483	-2,462	-2,431	-2,423	-2,414	-2,407	-2,397
Металл	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Стандартный электродный потенциал	-2,391	-2,353	-2,319	-2,296	-2,276	-2,267	-2,255

– основность гидроксидов по ряду лантаноидов ослабевает, так как прочность связи Ln^{3+} – O увеличивается.

2) Периодически изменяющиеся свойства:

– изменение степеней окисления носит характер, представленный ниже на схеме



– изменение магнитных свойств, определяемых числом неспаренных электронов на 4f-подуровне, у элементов подсемейства церия и элементов подсемейства тербия имеют одинаковый характер ([рис.12.1](#))



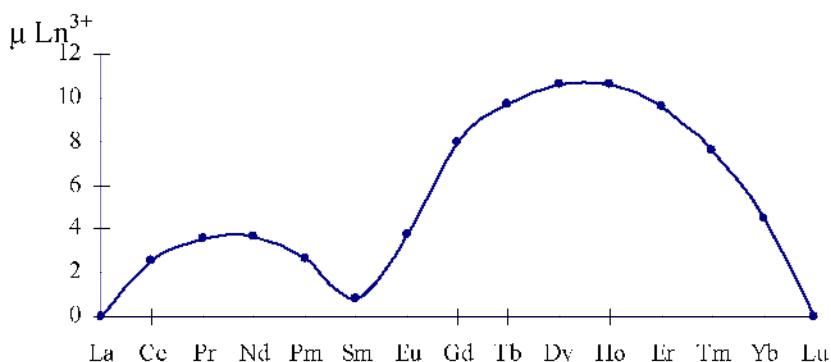


Рис. 12.1. Магнитные моменты ионов лантаноидов

– изменение окраски ионов (Ln^{3+}).

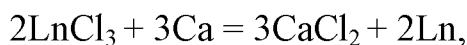
Последовательность изменения окраски у первых семи ионов повторяется в обратном порядке у последних семи:

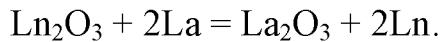
	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
Число несп. электр.	0	1	2	3	4	5	6	7	6	5	4	3	2	1	0
цвет	б/ц	б/ц	зел	крас	жел	жел	роз	б/ц	роз	жел	жел	крас	зел	б/ц	б/ц

12.9.1. Распространение f-элементов в природе и получение

Одним из наиболее важных следствий структурной близости лантаноидов, скандия и иттрия является их постоянное совместное нахождение в природе. Их общее содержание в земной коре составляет около 0,01 мас. %. Для индивидуальных лантаноидов эта величина колеблется от $5 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ мас.%, т. е. по распространению в природе они не уступают таким промышленно важным элементам, как медь, олово, свинец. Практически нет горных пород, где бы не было хоть небольшого количества РЗЭ, однако являясь редкими и рассеянными, они не имеют собственных руд. Главные минералы лантаноидов: монацит ($\text{Y}, \text{La}, \text{Ln}, \text{Th}\text{PO}_4$) и бастнезит ($\text{Y}, \text{La}, \text{Ln})(\text{CO}_3)\text{F}$. Актиноиды – это тяжелые радиоактивные металлы. Торий ($7 \cdot 10^{-5}$, мас. %), уран ($2 \cdot 10^{-5}$) и протактиний ($8 \cdot 10^{-12}$) встречаются в природе, остальные элементы получены искусственным путем в ядерных превращениях. Известны их минералы *торит* ThSiO_4 и *уранит* UO_{2-3} . Урана и плутония получено несколько тысяч и сотен тонн, другие актиноиды – в количестве нескольких килограммов, граммов и даже микрограммов.

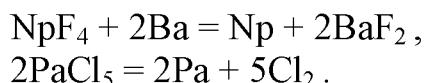
Основными промышленными способами получения РЗЭ являются – металлотермическое восстановление безводных хлоридов, фторидов и оксидов; электролиз расплавов безводных хлоридов или фторидов





Последним способом обычно получают "смешанный металл" – мишметалл, представляющий собой сплав металлов цериевой группы (50 % Ce, 25 % La, 20 % Nd, 20 % Pr).

Актиноиды получают теми же способами, что лантаноиды. Так, U и Th выделяют электролизом их расплавленных комплексных фторидов K[ЭF₅]; Th, Np, Pu, Am, Cm – восстановлением фторидов барием или натрием; Pa – термическим разложением соединений



Остальные элементы (Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr) синтезированы в очень малых количествах, их свойства практически не изучены.

12.9.2. Физические свойства

Лантаноиды и актиноиды (Th, U, Pu) – серебристо-белые тугоплавкие металлы. Лантаноиды ковки, имеют относительно невысокую твердость, для них характерна небольшая плотность (наиболее тяжелый Lu имеет d = 9,85 г/см³). Плотность актиноидов более высока. Все f-металлы хорошо проводят тепло и электрический ток. Важнейшим физическим свойством лантаноидов (Gd, Sm, Eu, Dy) является поглощение ими тепловых нейтронов.

Актиноиды радиоактивны, периоды полураспада для ²³²Tm, ²³⁸U, ²³⁹Pu составляют соответственно 1,39·10⁴, 4,5·10⁹ и 2,4·10⁴ лет.

Некоторые свойства атомов актиноидов представлены в табл. 12.6.

Таблица 12.6

Свойства атомов актиноидов

Металл	R ят., нм	Плотность, г/см ³	J ион., эВ	Стандартный электродный потенциал процесса: Э ⁺ + e ⁻ = Э, В	T пл., °C	Содержание в земной коре, %	Относительная электроотрицательность по Полингу
Th	0,180	11,72	6,08	-1,899(Th ⁴⁺)	1750	1,3 · 10 ⁻³	1,11
Pa	0,162	15,37	5,89	-1,46(Pa ⁴⁺)	1840	1 · 10 ⁻¹⁰	1,14
U	0,153	18,95	6,19	-1,780	1132	2,5 · 10 ⁻⁴	1,22
Np	0,150	20,25	6,20	-1,856	640	примесь в урановых рудах	1,22
Pu	0,158	19,84	6,06	-2,031	641	следы в урановых рудах	1,22
Am	0,184	13,67	5,99	-2,32	994	-	1,20



Cm	-	13,30	6,09	-2,06	1340	-	1,20
Bk	-	14,79	6,30	-1,05	987	-	1,20
Cf	-	15,0	6,30	-1,93	900	-	1,20
Es	-	-	6,42	-2,0	860	-	1,20
Fm	-	-	6,50	-1,96	-	-	1,20
Md	-	-	6,58	-1,7	-	-	1,20
No	-	-	6,64	-1,2	-	-	1,20
Lr	-	-	6,75	-2,06	-	-	1,20

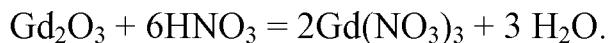
12.9.3. Химические свойства

Лантаноиды и актиноиды обладают высокой химической активностью особенно при высоких температурах и уступают лишь щелочным и щелочноzemельным металлам. Химические свойства актиноидов мало изучены, так как в свободном виде они получены в недостаточных количествах.

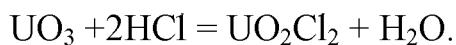
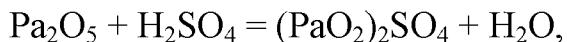
Отношения к неметаллам. Почти все лантаноиды при нагревании до 150–180 °С загораются на воздухе. Наиболее легко самовозгорается церий – на этом основаны его пирофорные свойства (дает искру при ударе о твердую поверхность). При горении РЗЭ выделяется много тепла. Из-за высокой активности по отношению к кислороду эти металлы хранят под парфином или в керосине



Образующиеся оксиды имеют состав Ln_2O_3 , лишь церий образует CeO_2 , $\text{Pr} - \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ и $\text{Tb} - \text{Tb}_4\text{O}_7$. Ln_2O_3 – твёрдые вещества, мало растворимые в воде, имеющие ярко выраженный основной характер. Легко растворяются в кислотах.



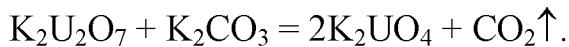
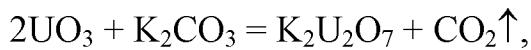
Диоксиды актиноидов EO_2 – твердые вещества, нерастворимые в воде. Они химически стойки – не взаимодействуют с водой, разбавленными кислотами, щелочами (даже при сплавлении). Высшие оксиды Pa_2O_5 , UO_3 кислотных признаков практически не проявляют. Более того, растворяются в кислотах



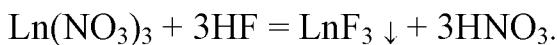
Связи атомов кислорода с ионами актиноидов в состоянии окисления (+5) и (+6) настолько прочны, что ионы EO_2^+ и EO_2^{2+} остаются неизменными во многих химических превращениях $(\text{PaO}_2)^+$ – протактинил, UO_2^{2+} – уранил,



NpO_2^{2+} – нептунил и т. д.). Высшие оксиды образуют соли (уранаты, диуранаты, нептунаты) только при сплавлении с карбонатами s-металлов



При температуре выше 200 °C все лантаноиды взаимодействуют с галогенами, образуя соли LnCl_3 , LnBr_3 , LnI_3 – твёрдые вещества с ионным типом связи. В отличие от указанных галогенидов, LnF_3 нерастворимы в воде, поэтому они могут быть получены действием на растворы солей лантаноидов плавиковой кислоты. Это свойство используется на практике



Галогениды РЗЭ имеют важное значение в практике получения чистых металлов.

Из галогенидов актиноидов особый интерес представляют гексафториды урана, нептуния, плутония (UF_6). Соединения легколетучи и могут быстро испаряться даже при комнатной температуре. Это важное свойство позволило разработать технологию диффузного разделения изотопной смеси соединений $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$.

Тригалогениды Th, Pa, U, Np являются сильными восстановителями (разлагают воду)



Выше 450 °C лантаноиды горят в парах серы, образуя сульфиды Ln_2S_3 (нередко образуются нестехиометрические сульфиды состава LnS , Ln_5S_7 , Ln_3S_4 , LnS_2). Для них характерны высокие температуры плавления – порядка 2000 °C. Кроме того, они огнеупорны, стойки к действию других металлов, что делает их ценными с практической точки зрения.

Взаимодействие 4f-элементов с простыми веществами можно выразить схемой (рис 12.3).

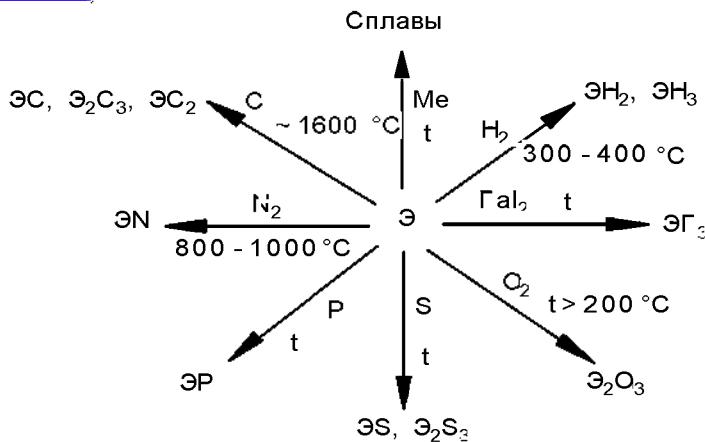
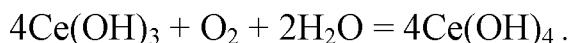


Рис. 12.3. Взаимодействие 4f-элементов с простыми веществами

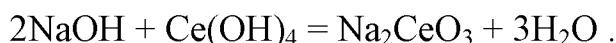


Непосредственное взаимодействие актиноидов с неметаллами – B, C, Si, N, P, Se, Te приводит к образованию твердых металлоподобных соединений, часто нестехиометрических по составу. Одни из них химически инертны, другие, например US, – огнеупорны.

Отношение к воде. La медленно реагирует с холодной водой, остальные РЗЭ взаимодействуют с водой при нагревании. Образующиеся $\text{Ln}(\text{OH})_3$ – наиболее сильные основания из всех гидроксидов трехзарядных катионов. $\text{Ln}(\text{OH})_3$ могут проявлять амфотерные свойства. Еще более амфотерен $\text{Ce}(\text{OH})_4$, образующийся на воздухе из $\text{Ce}(\text{OH})_3$

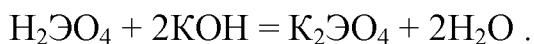


При сплавлении со щелочами образуются соли цераты

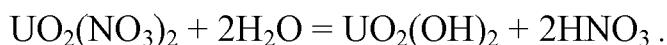


Гидроксиды $\text{Eu}(\text{OH})_2$, $\text{Sm}(\text{OH})_2$, $\text{Yb}(\text{OH})_2$ по свойствам близки к щелочам.

Гидроксиды актиноидов $\text{Э}(\text{OH})_4$ имеют основной характер и нерастворимы в воде. В высших степенях окисления образуются гидроксиды типа $\text{ЭO}_2(\text{OH})_2$, $\text{ЭO}_2(\text{OH})$, являющиеся слабыми основаниями. Иногда их представляют в виде кислот $\text{H}\text{ЭO}_3$ и $\text{H}_2\text{ЭO}_4$, однако кислотные свойства этих соединений выражены слабо и проявляются незначительно лишь при сплавлении со щелочами

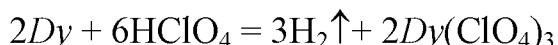


Соли, содержащие в качестве катиона оксокоединения актиноидов в степени окисления (+6), гидролизуются в водном растворе до конца, образуя гидроксиды состава $\text{H}_2\text{ЭO}_4 \rightleftharpoons \text{ЭO}_2(\text{OH})_2$.

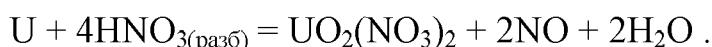


Их основные свойства преобладают над кислотными.

Отношение к кислотам. Лантаноиды и актиноиды активно взаимодействуют с кислотами:



С кислотами – сильными окислителями (HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$, HClO_3) дополнительно образуются продукты восстановления кислот.



Концентрированная H_2SO_4 практически не действует на РЗЭ из-за малой растворимости $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$.

В растворах щелочей лантаноиды и актиноиды не растворяются.



Взаимодействие с важнейшими реагентами лантаноидов представлены на схеме ([рис. 12.4](#)).

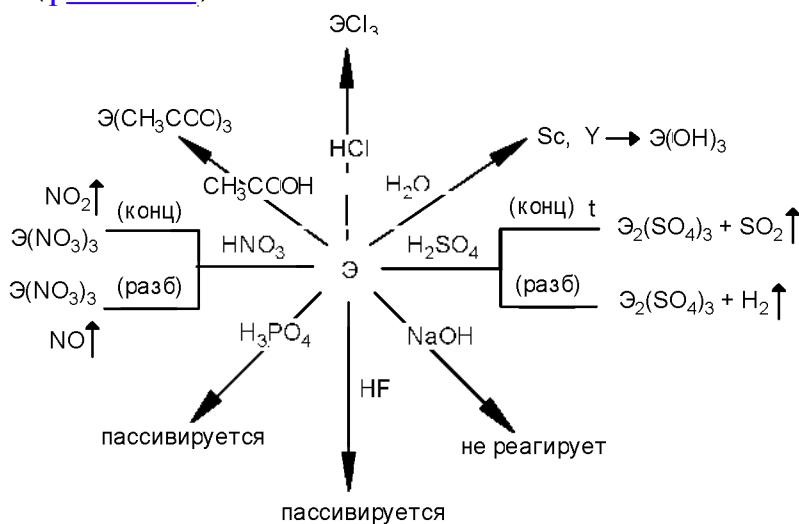
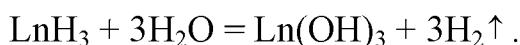


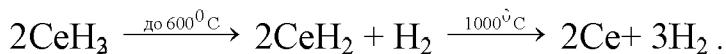
Рис. 12.4. Взаимодействие с важнейшими реагентами лантаноидов

12.9.4. Соединения f-металлов

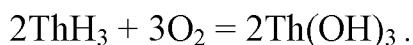
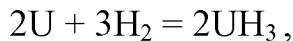
Гидриды. К особому свойству лантаноидов можно отнести их способность экзотермически поглощать водород. Лантан и церий гидрируются уже при комнатной температуре, остальные – при нагревании. В результате образуются аморфные гидриды состава LnH_3 . Это солеподобные вещества, преимущественно с металлическим типом связи. LnH_3 стойки на воздухе, но в присутствии паров воды и кислот разлагаются



Церий образует гидриды состава CeH_3 и CeH_2



Актиноиды (Th, U и др) образуют гидриды переменного состава. Это твердые металлоподобные соединения, разлагающиеся при высоких температурах и воспламеняющиеся на воздухе.



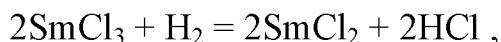
Гидриды проявляют восстановительные свойства.

Соли. Лантаноиды (+3) образуют растворимые в воде хлориды LnCl_3 , нитраты $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, сульфаты $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, малорастворимые фториды LnF_3 , карбонаты $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$, фосфаты LnPO_4 . В водных растворах многие соли лантаноидов являются аквакомплексами разного состава, например, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{BrO}_3)_3$. Подобные аквакатионы $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$

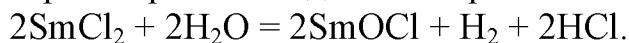
присутствуют и в водных растворах актиноидов (+3). В целом f-элементы образуют большое количество комплексных соединений. Несмотря на сходство РЗЭ между собой, они имеет неодинаковую склонность к комплексообразованию, наименьшая она у лантана. Координационные числа для ионов лантаноидов достигают величин $10 \div 14$ (для La – $8 \div 9$), что объясняется участием 4f-орбиталей в образовании гибридных орбиталей.

Сложность состава комплексных соединений актиноидов повышается с ростом степени окисления металла – $K_2[UCl_6]$, $[UO_2(H_2O)_6]SO_4$.

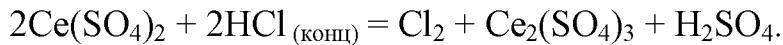
Окислительно-восстановительные свойства. Известно довольно большое число солей, содержащих ион Ln^{2+} . Наиболее устойчивы из них – производные Eu(2+) и Sm(2+)



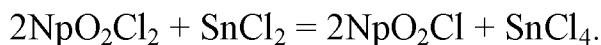
В растворе эти соединения проявляют восстановительные свойства.



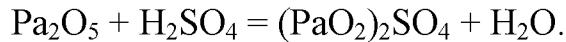
Немногочисленные соединения лантаноидов (+4) – K_2CeF_6 , $Ce(ClO_4)_4$, $Ce(SO_4)_2$ неустойчивы и обладают высокой окислительной активностью.



Подобная закономерность проявляется и у актиноидов. Соединения Th(+3), Pa(+3), U(+3), Np(+3) – сильные восстановители. Соединения актиноидов в высоких степенях окисления +5, +6, +7 (AmO_2F , $UO_2(NO_3)_2$, $Ba_3(NpO_5)_2$) – сильные окислители.



В отличие от подобных соединений других d-металлов, последние проявляют в большей степени основные свойства



12.9.5. Применение

Наиболее широко лантаноиды используются в производстве сталей и сплавов. Введение в сталь десятых долей процента мишметалла позволяет очистить ее от примесей серы и газов, облегчает обработку, повышает текучесть. Нержавеющие хромоникелевые стали плохо прокатываются и обрабатываются. Добавление 0,03 % мишметалла резко увеличивает их пластичность и сводит потери металла при обработке к нулю.

Ценными свойствами обладают многие сплавы лантаноидов с черными и цветными металлами. Церий и железо образуют пирофорные сплавы, мель-



чайшие частички которых самовоспламеняются на воздухе. Для отливки деталей сверхзвуковых реактивных самолетов, оболочек искусственных спутников Земли используют жаропрочные сплавы магния с лантаноидами. Сплав Ce, Fe, и Mn применяют в производстве деталей поршневых двигателей, для изготовления хирургических инструментов.

Элементы Sm, Eu и Gd, обладающие способностью захватывать нейтроны, служат замедлителями ядерных реакторов. Изотоп ^{170}Tm является источником излучения в атомных батарейках, имеющих размеры с обычную кнопку и продолжительность работы 5 лет. Изотоп ^{170}Tm становится конкурентом рентгеновских аппаратов и используется в гамма-дефектоскопии для обнаружения дефектов в металлических деталях.

Широко применяют лантаноиды в стекольной промышленности, добавки CeO_2 к обычному стеклу придают ему устойчивую прозрачность, La и Lu – высокую электропроводность. Неодим в сочетании с ванадием используют для изготовления оптических стекол.

Из актиноидов в настоящее время наибольшее применение нашли уран и плутоний, их ядра при захвате нейтрона способны делиться, причем становится возможным не только продолжение начавшегося деления, но и лавинообразное его нарастание. Деление ядер связано с огромным выделением энергии. Так, при делении ^{235}U происходит выделение ~ 75 млн кДж энергии на 1 г урана. Это позволило использовать уран и плутоний в качестве ядерного горючего в атомных энергетических установках.

Контрольные вопросы и упражнения

- Укажите положение f-элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева.
- Составьте электронные конфигурации для атомов: а) лантана, гадолиния и лютеция в нулевой степени окисления, б) церия и неодима в степени окисления (+3), в) церия в степени окисления (+4).
- Перечислите лантаноиды, которые в соединениях проявляют степени окисления (+2), (+3), (+4). Приведите примеры соединений.
- Охарактеризуйте окислительно-востановительные свойства соединений лантаноидов в степенях окисления (+2) и (+4).
- Укажите кислотно-основной характер гидроксидов в степенях окисления -(+2, +3, +4). Подтвердите это уравнениями реакций.
- Что такое мицметалл и как его получают?
- Составьте уравнения следующих реакций:



Какие химические свойства соединений церия (+3) и (+4) проявляются в этих реакциях?

8. Составьте электронные конфигурации атомов актиноидов с порядковыми номерами 90 и 103. Назовите эти элементы, перечислите их возможные степени окисления.
9. Напишите уравнения реакции диспропорционирования иона плутония PuO_2^+ в водном растворе.
10. Объясните, почему в водном растворе ионы актиноидов \mathcal{E}^{+5} и \mathcal{E}^{+6} не существуют и превращаются в ионы $\mathcal{E}\text{O}_2^+$ и $\mathcal{E}\text{O}_2^{2+}$?



МОДУЛЬ 3. ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

РАЗДЕЛ 7. ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

Тема 13. Химические и физико-химические методы анализа

Чтобы обеспечить контроль многих технологических процессов и продуктов производств, требуется проведение анализа веществ. Химическая идентификация и химический анализ играют важную роль при поиске и разведке месторождений полезных ископаемых, а также в контроле состояния окружающей среды. Определением химического состава и разработкой методов анализа занимается аналитическая химия. В аналитической химии различают методы разделения, определения (обнаружения) и гибридные, т. е. сочетающие методы первых двух групп.

В зависимости от цели анализа различают качественный и количественный анализ. Задача первого – обнаружение и идентификация компонентов анализируемого образца, второго – определение их концентраций или масс.

В зависимости от того, какие именно компоненты нужно обнаружить, или открыть, различают изотопный анализ, элементный анализ, структурно-групповой анализ, молекулярный анализ, фазовый анализ.

В свою очередь методы определения подразделяются на химические методы анализа (гравиметрический анализ, титриметрия), физико-химические методы анализа (например, электрохимические, фотометрические, кинетические) и физические методы анализа (например, спектральные, ядерно-физические).

Практически все методы определения основаны на зависимости каких-либо доступных измерению свойств от их состава. При этом почти всегда необходимо найти уравнение связи между свойствами и составом. Измеряемым свойством (аналитическим сигналом) могут быть, например, масса, объем, светопоглощение и т. д.

Для анализа необходимы разнообразные методы, поскольку каждый из них имеет свои достоинства и ограничения. Так, чрезвычайно чувствительный радиоактивационный метод требует сложной и дорогостоящей аппаратуры.

13.1. Основные принципы качественного анализа

Химический анализ (определение химического состава) веществ и материалов имеет целью обнаружение, идентификацию, разделение и определение химических элементов и их соединений, а также выяснение химического состава веществ.

Идентификация компонентов и определение качественного состава вещества или смеси веществ является предметом качественного анализа. Если содержание компонента ниже некоторого предела, то такой компонент



считается не обнаруженным. Это обстоятельство подчеркивает, что деление на качественный и количественный анализ в определенной степени условно.

Качественный анализ проводят, фиксируя появление *аналитического сигнала* – появление осадка, окраски, линии в спектре и т. д. Появление аналитического сигнала должно быть надежно зафиксировано. При определении количества компонента измеряют *величину* аналитического сигнала: массу осадка, силу тока, рассчитывают содержание компонента с использованием функциональной зависимости: аналитический сигнал – содержание, $A.c. = f(c)$.

В качественном химическом анализе аналитический сигнал получают в результате проведения *аналитической реакции*. Аналитическая реакция – это реакция химического превращения анализируемого вещества при действии *аналитического реагента* с образованием продуктов, дающих заметный аналитический сигнал. Аналитическим сигналом может быть цвет и его изменение, запах, выделение газообразных продуктов, окрашивание пламени, образование люминесцирующих соединений, выпадение или растворение осадка.

Существенными характеристиками реакций, используемых для обнаружения веществ и методов анализа, являются предел обнаружения, чувствительность и избирательность.

Предел обнаружения – минимальная концентрация или минимальное количество вещества, которое может быть обнаружено данным методом с какой-то допустимой погрешностью. Его обозначают C_{min} , p . На практике в основном пользуются пределом обнаружения при $p = 0,95$. Чувствительность характеризует изменение аналитического сигнала при изменении концентрации или количества и выражается коэффициентом чувствительности (угол наклона градуировочного графика при линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого вещества).

Предел обнаружения особенно удобен при оценке результатов анализа твердых образцов. При анализе растворов нужно указывать предел обнаружения в определенном объеме. Предел обнаружения не является постоянной характеристикой аналитической реакции и в значительной степени зависит от условий протекания реакции: кислотности среды, концентрации реагентов, присутствия посторонних веществ, температуры и др. Обычно для обнаружения ионов применяют реакции с пределом обнаружения 10^{-7} г (0,1 мкг) в 1 мл раствора.

Для обеспечения низкого предела обнаружения используют ряд приемов. Рассмотрим некоторые из них на примере отдельных реакций.

1. *Микрокристаллоскопический анализ*. Для обнаружения ионов магния применяют реакцию осаждения его в виде $Mg(NH_4)_2PO_4 \cdot 6H_2O$, предел обнаружения – 10 мкг магния. При проведении этой реакции микрокристаллоскопическим методом предел обнаружения понижается до 0,6 мкг.

2. *Капельный анализ*. Диметилглиоксим образует с ионами никеля в нейтральных, уксуснокислых и аммиачных растворах ярко-красный осадок. При выполнении реакции на фильтровальной бумаге или капельной пластинке предел обнаружения никеля – 0,16 мкг; в пробирке можно обнаружить

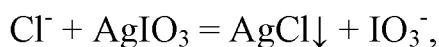


1,4 мкг никеля в 1 мл. Предел обнаружения можно снизить до 0,015 мкг, если каплю анализируемого раствора нанести на фильтровальную бумагу, пропитанную диметилглиоксомом.

3. *Флотация*. Осадок диметилглиоксомата никеля флотируется на границе раздела фаз вода – изоамиловый спирт или вода – диэтиловый эфир. При этом предел обнаружения никеля понижается до 0,002 мкг.

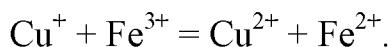
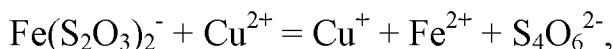
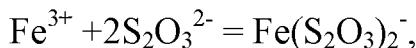
4. *Экстракция*. Диэтилдитиокарбаминаты образуют с ионами меди (II) внутрикомплексное соединение красного цвета, хорошо растворимое в хлороформе и тетрахлориде углерода, предел обнаружения меди – 0,01 мкг.

5. *Метод «умножающихся реакций»*. «Умножающиеся реакции» – ряд последовательных реакций, в результате которых получается новое вещество в количестве, во много раз превышающем первоначальное количество обнаруживаемого вещества. Например:



Как видно, количество выделившегося в результате реакций иода в 6 раз больше количества хлорид-ионов. Коэффициент умножения равен 6. Коэффициент умножения может достигать десятков и сотен.

6. *Каталитические реакции*. Окисление тиосульфат-ионов ионами железа (III) ускоряется в присутствии ионов меди:



Время обесцвечивания тиоцианата железа тиосульфатом натрия в отсутствие меди около 2 мин. В присутствии ионов меди раствор обесцвечивается мгновенно. Предел обнаружения меди – 0,02 мкг.

7. *Люминесцентные реакции*. В нейтральных и уксуснокислых растворах ионы алюминия образуют с морином комплексное соединение, способное к интенсивной зеленой флуоресценции при дневном и ультрафиолетовом освещении. Предел обнаружения алюминия – 0,2 мкг. Предел обнаружения можно снизить до 0,005 мкг, если нанести каплю анализируемого раствора на фильтровальную бумагу, пропитанную раствором морина. После обработки пятна раствором HCl наблюдают светло-зеленую флуоресценцию.

8. *Реакции на носителях*. В присутствии ионов германия на поверхности анионообменника, обработанного раствором гематоксилина, появляется фиолетовое или черное окрашивание. Поверхность сорбента в отсутствие германия окрашена в желтый цвет. Предел обнаружения германия – 0,003 мкг.



Предел обнаружения – это важнейшая характеристика эффективности метода анализа и реакции. Другой существенной характеристикой является избирательность.

Различают специфические и избирательные (селективные) методы, реакции и реагенты. Специфическими называют те методы, реакции или реагенты, с помощью которых в данных условиях можно обнаружить только одно вещество; избирательными – методы, реакции и реагенты, позволяющие обнаружить небольшое число веществ.

Избирательность достигается правильным выбором и установлением соответствующих условий реакции. Реакцию или реагент можно сделать более избирательными или иногда даже специфическими варьированием pH, концентрации, маскированием, изменением степени окисления элементов, температуры. По избирательности реагенты можно разделить на три группы.

1. Специфические реагенты. Например: крахмал для обнаружения I_2 ; NaOH или KOH для обнаружения NH_4^+ ; миндальная кислота в 7 М HCl для обнаружения Zr (IV).

2. Избирательные (селективные) реагенты. Например: диметилглиоксим в аммиачном буферном растворе реагирует с Fe(II), Co(II), Ni(II), Zr(IV), Th(IV); H_2O_2 в кислой среде – с Ti(IV), V(V), Mo(VI); фениларсоновая кислота в сильнокислой среде – с Zr(IV), Nb(V), Ta(V).

3. Групповые реагенты, используемые в систематическом анализе смеси катионов. Например: HCl на Ag(I), Hg(I), Tl(I), Pb(II); H_2SO_4 на Ca(II), Sr(II), Ba(II), Pb(II), Ra(II); H_2S в кислой среде на Cu(II), Zn(II), Cd(II), Sn(II, IV), Sb(III, V), Hg(II), Bi(III).

Групповые и селективные реагенты, образующие малорастворимые соединения с ионами, используют при разделении катионов на аналитические группы и для селективного осаждения некоторых ионов. Последовательное разделение ионов на отдельные аналитические группы методом осаждения групповыми реагентами является первым и наиболее вероятным этапом *систематического* качественного химического анализа исследуемого образца. Метод дробного обнаружения ионов основан на применении специфических и селективных реагентов. *Дробное обнаружение* ионов с использованием селективных реагентов без разделения на группы возможно благодаря маскированию мешающих ионов, изменению pH и других условий.

Обнаружение элементов в смеси – трудная аналитическая задача, поскольку обнаруживаемые ионы и сопутствующие им ионы могут вступать в реакции со сходным внешним эффектом. Помехи со стороны сопутствующих ионов начинают проявляться при определенном соотношении обнаруживаемых и мешающих ионов и усиливаются с увеличением концентрации последних. Для устранения мешающего влияния сопутствующих ионов используют, главным образом, два пути.

1. Маскирование мешающих ионов. Для этого используют химические реакции, протекающие в той же фазе, что и реакции с обнаруживаемым ионом, и приводящие к уменьшению концентрации мешающих ионов или реа-

гента. Для маскирования и демаскирования применяют реакции комплексообразования, кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

2. Избирательное распределение компонентов анализируемой системы между двумя разделяющимися фазами (методы разделения). Наибольшее значение в практике анализа имеют осаждение, экстракция и хроматография.

Анализируемая проба в большинстве случаев содержит несколько компонентов в различных соотношениях. Открыть все ионы в сложной смеси дробными методами не удается из-за мешающего влияния сопутствующих элементов. В этих случаях приходится прибегать к предварительному разделению компонентов смеси. Часто одновременно с разделением происходит концентрирование определяемого компонента, что повышает надежность и снижает предел обнаружения метода.

Для разделения и концентрирования компонентов анализируемой смеси используют методы осаждения, соосаждения, экстракции, хроматографии, электролиза, электрофореза, дистилляции и др. В основе большинства методов разделения лежит принцип избирательного распределения компонентов пробы между двумя разделяющимися фазами. Открываемый компонент переводят по возможности полностью в одну из фаз.

Для анализа сложных многокомпонентных смесей используют метод последовательного отделения с помощью групповых реагентов небольших групп ионов. Дальнейший анализ этих групп проводят дробным методом, а при необходимости используют дополнительное разделение в каждой группе. Страгую последовательность отделения групп с использованием групповых реагентов называют *систематическим ходом анализа*. Последовательно отделяемые в систематическом ходе анализа группы ионов называют аналитическими группами. Они лежат в основе аналитической классификации ионов. Для разных схем систематического анализа состав аналитических групп различен, он зависит от используемых групповых реагентов и условий осаждения.

Для анализа катионов наибольшее распространение получил *кислотно-щелочной* метод анализа. В основе метода лежит различная растворимость хлоридов, сульфатов и гидроксидов, способность некоторых гидроксидов проявлять амфотерные свойства, а также образование растворимых амиачных комплексов ([табл. 13.1](#)).



Таблица 13.1

Классификация катионов

№ группы	Катионы	Групповой реагент	Образующиеся соединения	Примечание
I	NH^{4+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+}	нет	катионы в растворе	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде
II	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}	H_2SO_4	осадки: BaSO_4 , SrSO_4 , (CaSO_4)	Сульфаты нерастворимы в воде и кислотах. Ca^{2+} частично остается в растворе
III	Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}	HCl	осадки: AgCl , Hg_2Cl_2 , (PbCl_2)	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах. Pb^{2+} частично остается в растворе
IV	Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn (II, IV), Cr^{3+}	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	раствор: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, CrO_4^{2-}	Гидроксиды амфотерны
V	Sb (III, V), Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe (II, III)	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	осадки: HSbO_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Гидроксиды нерастворимы в избытке NH_4OH
VI	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , (Mg^{2+})	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	раствор: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, Mg^{2+}	Гидроксиды растворимы в избытке NH_4OH . $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворяется в растворах солей аммония

Данный метод прост и не требует дорогостоящих реагентов. Предварительные испытания позволяют оптимизировать процедуры разделения или открытия ионов и интерпретировать наблюдаемые сигналы.

Перед систематическим анализом обычно проводят предварительные испытания дробными реакциями. Их результаты вместе с другими данными о свойствах и предлагаемом составе пробы помогают выбрать ту или иную схему систематического хода анализа.

В ходе предварительных испытаний:

- 1) определяют pH с помощью универсального индикатора;
- 2) проверяют отношение к раствору, содержащему 6 M HCl и 1 M H_2SO_4 (наличие осадка указывает на возможное присутствие катионов II и III групп);
- 3) проводят испытание 2 M NaOH, добавляемого небольшими порциями (растворение образующегося осадка в избытке щелочи указывает на присутствие катионов IV-группы).

К недостаткам кислотно-основного метода следует отнести:



1) нечеткость разделения катионов по группам из-за относительно высокой растворимости $PbCl_2$ и $CaSO_4$ в воде, частичного растворения $Cu(OH)_2$ в избытке $NaOH$;

2) необходимость выполнения трудоемкой и длительной операции переведения сульфатов II группы в карбонаты;

3) неприменимости метода в присутствии ряда анионов, в том числе фосфат иона.

Аналитическая классификация анионов по группам разработана не столь подробно. Чаще всего деление анионов на группы основано на различной растворимости их солей с ионами серебра и бария, а также их окислительно-восстановительных свойствах в водных растворах ([табл. 13.2](#), [табл. 13.3](#)).

Таблица 13.2

Классификация наиболее распространенных анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , AsO_4^{3-} ,	$BaCl_2$ в нейтральной или слабощелочной среде	соли бария нерастворимы в воде, соли серебра растворимы в кислотах
II	S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , IO_3^- , SCN^- , (BrO_3^-)	$AgNO_3$ в 2 М HNO_3	соли серебра нерастворимы в воде и разб. HNO_3 (кроме $AgBrO_3$)
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	нет	соли бария и серебра растворимы в воде

Таблица 13.3

Классификация наиболее распространенных анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах

Группа	Анионы	Групповой реагент	Примечание
I	BrO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO^- , IO_3^- , MnO_4^-	$KI (+ CH_3COOH)$	NO_3^- в слабокислой среде не реагирует с KI ;
		$KI (+ H_2SO_4)$	NO_2^- – может быть восстановителем
II	S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$	I_2 в растворе KI	групповой реагент на все восстановители – сернокислый раствор $KMnO_4$
	S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $([Fe(CN)_6])^4-$, CN^-	$I_2 (+ CH_3COOH)$	
	S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, Br^- , I^- , CN^-	$KMnO_4 (+ H_2SO_4)$	
III	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , SiO_3^{2-}	нет	



В анализе сложных смесей анионов основную роль играют дробные методы открытия. Систематический анализ применяют лишь при исследовании некоторых специфических по составу смесей анионов, а также при анализе некоторых предварительно выделенных сочетаний ионов.

При анализе смеси анионов в растворе должны присутствовать только катионы калия, натрия и аммония. Остальные катионы должны быть предварительно удалены, например кипячением с насыщенным раствором соды («содовая вытяжка»).

Большое значение для дальнейшего хода анализа анионов имеют предварительные испытания, результаты которых позволяют предположить наличие или исключить присутствие ряда ионов. Все предварительные испытания проводят с отдельными пробами исходного анализируемого раствора.

1. Определение pH среды (по универсальной индикаторной бумажке). При $\text{pH} < 2$ отсутствуют ионы SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- . При $\text{pH} \leq 5$ не могут существовать анионы восстановители и анионы окислители, например I^- и IO_3^- . В щелочной среде могут существовать все анионы, кроме IO_3^- и S^{2-} .

2. Проба на выделение газообразных продуктов. Если $\text{pH} > 2$, к пробе приливают равный объем 2 М H_2SO_4 , нагревают (не до кипения). В присутствии ионов SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- выделяются пузырьки газов: SO_2 , H_2S , CO_2 , NO_2 .

3. Проба на присутствие анионов I группы. Действуют раствором BaCl_2 при $\text{pH} = 7 \div 9$. Из образовавшихся осадков только BaSO_4 нерастворим в 2 М H_2SO_4 .

4. Проба на анионы II группы. Действуют AgNO_3 в разбавленной HNO_3 .

5. Проба на присутствие анионов – окислителей. Действуют раствором KI в сернокислой среде ($\text{pH} \approx 1$).

6. Проба на присутствие анионов – восстановителей. Действуют:
– KMnO_4 сернокислой среде;
– I_2 в сернокислой или уксуснокислой среде.

7. Обнаружение некоторых анионов дробным методом, например, SCN^- действием раствора соли Fe^{3+} .

Контрольные вопросы и упражнения

1. Какие реакции относятся к аналитическим?
2. Что такое предел обнаружения?
3. В чем смысл метода «умножающиеся реакции»?
4. Какие реакции называются специфическими?
5. Почему методы анализа делят на специфические и избирательные?
6. По каким признакам катионы и анионы делят на аналитические группы?
7. В каких случаях проводят систематический анализ, а в каких – дробный анализ?
8. Зачем перед проведением систематического анализа прибегают к процедуре предварительных испытаний?



13.2. Титриметрический анализ

Количественные определения, осуществляемые титрованием, объединяются под общим названием *титриметрический анализ* или сокращенно – *титриметрия*.

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реагента, затраченного на реакцию с определяемым веществом в ходе титрования.

Титрование – это процесс постепенного добавления небольшими порциями стандартного раствора реагента (рабочего раствора) к раствору определяемого вещества. *Стандартный* или *рабочий раствор* – это раствор с точно известной концентрацией активного вещества (реагент R).

Стандартный (рабочий) раствор, который используется при проведении титрования, называется *титрантом*. При добавлении каждой порции титранта в тирируемом растворе протекает химическая реакция между определяемым (тирируемым) веществом A и введенным в раствор реагентом R, содержащимся в титранте, и в системе устанавливается равновесие.

Эту реакцию называют реакцией титрования, а уравнение можно записать в общем виде как



Титрование продолжают до тех пор, пока не будет достигнуто стехиометрическое соотношение между количеством определяемого компонента и количеством реагента.

Точка, соответствующая стехиометрическому соотношению реагирующих веществ, называется точкой стехиометричности (ТС), или точкой эквивалентности (ТЭ).

Момент окончания титрования (КТТ) можно установить при помощи химической реакции или по изменению некоторого физико-химического свойства раствора. В классических вариантах титриметрии чаще используют *индикаторы* – органические красители. Индикаторами называют вещества, которые при изменении концентрации определяемого вещества или титранта изменяют свою окраску, степень люминесценции или образуют осадок в ТЭ или вблизи нее. Присутствуя в достаточно малых концентрациях, они не требуют ощутимого количества титранта в процессе титрования. Цветные индикаторы должны сами проявлять свойства, положенные в основу соответствующей титриметрической реакции.

Классификация по способу титрования. Различают три способа титрования: прямое, обратное и титрование заместителя.

Прямое титрование – наиболее простой и точный способ, когда анализируемый раствор непосредственно титруют стандартным раствором. Здесь могут быть использованы разные типы реакций, если они удовлетворяют следующим требованиям:



1. Взаимодействие титруемого вещества со стандартным раствором должно быть стехиометричным и специфическим. Побочные реакции посторонних веществ, находящихся в анализируемом растворе, с реагентом титранта и с титруемым компонентом должны быть исключены или их влияние должно быть ничтожным.

2. Реакция титрования должна протекать количественно (на 99,9 %), т. е. константа равновесия такой реакции должна быть достаточно большой.

3. Состояние равновесия после добавления очередной порции титранта должно достигаться практически мгновенно.

4. Имеется подходящий индикатор, позволяющий четко фиксировать конец титрования.

Обратное титрование – это титрование подходящим титрантом избытка стандартного раствора, добавленного к анализируемому раствору. Поэтому данный метод называют также титрованием остатка или титрованием по остатку.

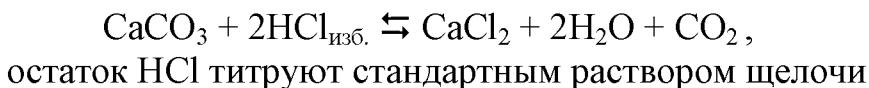
При обратном титровании к раствору анализируемого вещества добавляют точно известный избыточный объем первого стандартного раствора R . По завершению реакции $A + R_{\text{изб}} \rightarrow$ продукты реакции остаток первого стандартного раствора титруют вторым стандартным раствором R_2



Обратное титрование обычно применяют в следующих случаях:

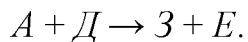
- при малой скорости реакции определяемого вещества A с раствором первого стандартного титранта (R);
- при отсутствии подходящего индикатора для прямого титрования;
- при определении летучих веществ.

В качестве примера рассмотрим определения содержание карбоната кальция в образце кислотно-основным титрованием. CaCO_3 малорастворим в воде, а гетерогенная реакция его с разбавленным раствором кислоты протекает очень медленно. Таким образом, прямое титрование невозможно. Поэтому используют метод обратного титрования – к анализируемому веществу добавляют точный объем стандартного раствора HCl в заведомом избытке. Раствор нагревают и ждут завершения реакции



Титрование заместителя (титрование по заместителю)

Этот метод применяют, если невозможно определить КТТ при прямом титровании; при работе с неустойчивыми веществами или когда прямая реакция нестехиометрична в связи с протеканием побочных реакций. При заместительном титровании к анализируемому раствору добавляют избыток вспомогательного реагента Δ , с которым определяемое вещество образует стехиометрическое количество нового соединения – заместителя Z



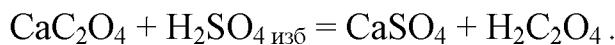
Полученный заместитель далее определяется прямым титрованием подходящим титрантом R



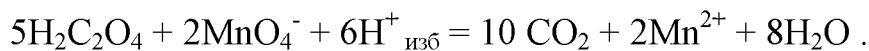
Этим методом проводят, например, перманганатометрическое определение катионов Ca^{2+} . Вначале ионы Ca^{2+} осаждают в виде оксалата кальция:



Осадок отмывают от избытка осадителя и растворяют в избытке серной кислоты



Образовавшийся заместитель ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) титруют раствором перманганата калия



Основные методы титrimетрического анализа. В титриметрическом анализе используют реакции различного типа: кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования, окислительно-восстановительные, реакции осаждения. Отдельные титриметрические методы получили название по типу основной реакции, протекающей при титровании, или по названию титранта ([табл. 13.4](#)).



Таблица 13.4

Классификация титриметрических методов по типам реакций титрования

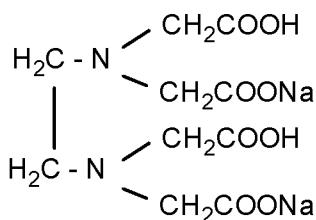
Метод титрования, тип реакции	Подгруппа методов	Отдельные методы	Титранты	Вещества, определяемые прямым титрованием
Кислотно-основное титрование, протолитометрия	ацидиметрия		HCl, H ₂ SO ₄	основания; анионы, подвергающиеся гидролизу
	алкалиметрия		NaOH	кислоты; катионы, подвергающиеся гидролизу
Окислительно-восстановительное титрование, редоксиметрия	оксидиметрия	перманганатометрия	KMnO ₄	восстановители
		дихромометрия	K ₂ Cr ₂ O ₇	то же
		иодометрия	I ₂	то же
		броматометрия	KBrO ₃	то же
	редуциметрия	титанометрия	TiCl ₃	окислители
		хромометрия	CrCl ₂	то же
Комплексонометрическое титрование, комплексонометрия		меркуриметрия	Hg(NO ₃) ₂	галогениды и псевдогалогениды
		цианидометрия	KCN	ионы: Ni(II), Co(II), Zr(IV), Th(IV),
	хелатометрия	комплексонометрия	ЭДТА	катионы металлов
Осадительное титрование, седиметрия		аргентометрия	AgNO ₃	галогениды и псевдогалогениды
		меркурометрия	Hg ₂ (NO ₃) ₂	хлориды

Рассмотрим в качестве примера метод **комплексонометрического титрования**.

Титрование с использованием полидентатных органических реагентов называется *комплексонометрией*. Это основной метод экспрессного и точного количественного определения почти всех ионов металлов и ряда анионов при достаточно высоких содержаниях их в анализируемых объектах.

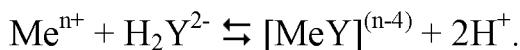
Комплексонами называют органические реагенты, содержащие одну или несколько аминодикарбоксильных групп – N(CH₃COOH)₂. Среди многочисленных комплексонов для метода комплексонометрического титрования важнейшим является динатриевая соль этилендиамминтетрауксусной кислоты (комплексон III, ЭДТА):



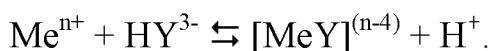


Анион обычно обозначают символом Y и тогда для этой соли условная формула будет $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

В умеренно кислой среде ($\text{pH} = 4 \div 5$) комплексон III реагирует с катионами металлов разного заряда по схеме



В умеренно щелочных растворах ($8 \div 9$) взаимодействие протекает по схеме



Из приведенных уравнений следует, что ЭДТА с ионами металлов всегда реагирует в молярном отношении 1 : 1.

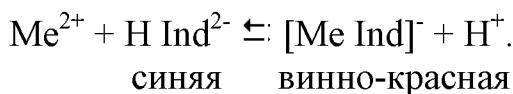
Для обеспечения полноты протекания реакции ионы водорода связывают буферным раствором, который предварительно добавляют к титруемому раствору. При титровании в кислых и близких к нейтральным растворам обычно используют ацетатный, а при титровании в щелочных средах – аммиачный буферный раствор.

Для регистрации КТТ в комплексонометрии обычно используют *металлохромные индикаторы* – органические красители, образующие с ионами металла интенсивно окрашенные комплексные соединения. Металлохромные индикаторы должны удовлетворять следующим требованиям:

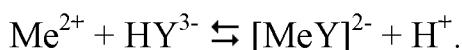
- цвет комплекса металла с индикатором $[\text{MeInd}]$ должен отличаться от цвета самого индикатора (Ind);
- устойчивость комплекса $[\text{MeInd}]$ должна быть ниже устойчивости комплексоната металла $[\text{MeY}]^{(n-4)}$;

Широкое распространение в комплексонометрии получил индикатор эриохромовый черный Т (ЭРЧ·Т) – натриевая соль сложной трехосновной сульфокислоты, сокращенно $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Ind}$.

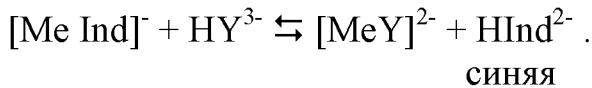
С ионами металлов, например, Zn^{2+} , Mg^{2+} , индикатор образует комплексы винно-красного цвета



При титровании ЭДТА реагирует сначала со свободными ионами металла (реакция титрования)



Цвет титруемого раствора будет иметь окраску комплекса $[Me Ind]^-$ – вино-красную. В конечной точке титрования происходит реакция



Таким образом, в КТТ окраска раствора изменяется от винно-красной к синей.

Устойчивость комплексонатов металлов характеризуется константой образования, (β_{MeY}) которая характеризует равновесие



Константа образования – это константа равновесия вышеприведенного уравнения

$$\beta_{MeY} = \frac{[[Me Y]^{n-4}]}{[Me^{n+}][Y^{4-}]}$$

В реальных условиях на равновесие образования комплексонатов почти всегда влияют побочные (сопряженные) конкурирующие равновесия: анионы Y^{4-} в зависимости от pH раствора в большей или меньшей степени протонируются, а ионы металлов Me^{n+} могут образовывать комплексы с подходящими лигандами.

Эти побочные равновесия препятствуют образованию комплексонатов, снижают их выход и ослабляют относительную устойчивость. Поэтому на практике используется условная константа равновесия β'_{MeY} , которая характеризует равновесие образования комплексоната металла в конкретных реальных условиях при определенном pH раствора и определенной концентрации побочных (вспомогательных) лигандов L.

Прямое титрование возможно только при быстром и количественном протекании реакции ($lg\beta'_{MeY} > 8$). Им определяют около 30 элементов в том числе Mg, Ca, Cd, Cu, Fe, Zn, Zr и др.

Обратное титрование в комплексонометрии применяют в следующих случаях:

- ионы металла взаимодействуют с ЭДТА медленно (Cr^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} и др.);
- в интервале pH титрования образуются осадки гидроксидов металлов;
- нет подходящего индикатора для фиксации КТТ;
- соединения не растворимы в воде, но растворимы в комплексоне III (например, $PbSO_4$, CaC_2O_4 и т. д.).

При обратном титровании к анализируемому раствору добавляют точно измеренный избыток стандартного раствора ЭДТА, а затем остаток комплексона III оттитровывают стандартным раствором второго металла Me^* , величина условной константы образования комплексоната $[Me^*Y]$ меньше



соответствующей величины для комплексоната определяемого металла $[M\text{eY}]$, но больше, чем 10^7 . Чаще всего в качестве $M\text{e}^*$ используются стандартный раствор соли магния.

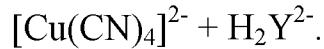
Широкая универсальность ЭДТА часто препятствует определению того или иного элемента в сложной анализируемой смеси, поэтому возникает вопрос о *селективном комплексонометрическом титровании*. Селективность комплексонометрического титрования без отделения мешающих компонентов достигается, главным образом, выбором диапазона pH среды (последовательном титровании), использованием подходящих реагентов, в некоторых случаях титрованием по методу вытеснения.

Рассмотрим пример селективного титрования с применением маскирующих реагентов. *Маскирующими* называют те реагенты, которые устраняют действие мешающих ионов без их выделения из системы. Маскирующие вещества, применяемые в комплексонометрии, – это соединения, препятствующие образованию тех или иных комплексонатов металлов.

Маскировку можно проводить разными способами: регулировкой pH, реакциями осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования: кинетическая маскировка. Пусть требуется определить катионы Pb^{2+} в присутствии Cu^{2+} . Известно, что ионы Cu^{2+} образуют устойчивые комплексы с цианид-ионами



Поэтому, если к анализируемой смеси, содержащей Pb^{2+} и Cu^{2+} добавить раствор KCN , то при титровании раствором ЭДТА можно определить Pb^{2+} , так как образовавшийся цианидный комплекс меди комплексоном III не разрушается



Контрольные вопросы и упражнения

1. Что такое титрование?
2. Как устанавливается точка эквивалентности в титриметрии?
3. В каких случаях применяют метод обратного титрования?
4. Что такое титрование заместителя?
5. Что определяет выбор способа титрования?
6. На чем основана классификация титриметрических методов анализа?
7. Что является аналитическим сигналом в титриметрии?
8. Каков механизм действия металлохромных индикаторов?
9. Какие побочные (конкурирующие) процессы протекают в растворе при образовании комплексонатов?
10. Как можно повысить селективность комплексонометрического титрования?



11. Почему комплексонаметрическое определение хрома (III) проводят методом обратного титрования?
12. Как определить сульфит или оксалатионы используя ЭДТА?

13.3. Общая характеристика физико-химических методов анализа

Классификация физико-химических методов анализа. В физико-химических методах анализа определяют изменение физических свойств системы (коэффициента преломления света, электрической проводимости, поглощение света, электродного потенциала и др.), происходящие в результате химических или электрохимических реакций. Интенсивность физического сигнала зависит от концентрации определяемого компонента.

Различают прямые и косвенные физико-химические методы. В прямых методах аналитический сигнал зависит от концентрации определяемого компонента непосредственно. Например, концентрацию ионов водорода можно рассчитать, измерив потенциал стеклянного электрода в водном растворе. В косвенных методах (метод титрования) изменение физического свойства системы изучается в процессе протекания реакции между определяемым веществом и титрантом. Это позволяет определить конечную точку титрования.

Между химическими, физико-химическими и физическими методами не всегда можно провести четкую границу. Например, измерение электрической проводимости раствора (метод прямой кондуктометрии) не требует проведения химической реакции и относится, таким образом, к физическому методу. Напротив, измерение электропроводности раствора в ходе титрования (кондуктометрическое титрование) является физико-химическим методом. Именно поэтому иногда физические и физико-химическое методы анализа объединяют под общим названием – инструментальные методы, так как для измерения аналитического сигнала используются приборы.

К наиболее распространенным физико-химическим методам относятся фотометрические и электрохимические методы анализа. Фотометрические методы основаны на использовании эффекта взаимодействия вещества с электромагнитным излучением. Различают следующие разновидности фотометрии:

- 1) спектрофотометрический анализ – поглощение электромагнитного излучения в диапазоне длинных волн 180÷1200 нм;
- 2) нефелометрический турбидиметрический анализ – рассеяние света взвесями веществ;
- 3) люминесцентный анализ – измерение вторичного электромагнитного излучения вещества, возникающего вследствие поглощения первичного электромагнитного излучения;
- 4) поляриметрический анализ – вращение плоскости поляризации света растворами веществ;
- 5) рефрактометрический анализ – определение коэффициентов преломления света жидкими веществами.

К основным электрохимическим методам анализа относятся:



- 1) электрографиметрический анализ – измерение массы вещества, выделяемой на электроде в процессе электролиза исследуемого раствора;
- 2) кулонометрический анализ – измерение количества электричества, затраченного на реакцию с определенным веществом;
- 3) вольтамперометрический анализ – измерение силы диффузионного тока, протекающего через электрохимическую ячейку при заданном напряжении;
- 4) потенциометрический анализ – измерение потенциала измерительного электрода в исследуемом растворе;
- 5) кондуктометрический анализ – измерение электрической проводимости изучаемого раствора.

Широко используются также хроматографические методы анализа, основанные на распределении компонента между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Эти методы используются также для разделения веществ в ходе анализа.

Многие физико-химические методы анализа экспрессны вследствие высокой их селективности, чувствительность этих методов превосходит чувствительность химических методов анализа. Например, чувственность спектрофотометрического определения составляет $10^{-3} \div 10^{-4}$, люменесцентного – $10^{-5} \div 10^{-6}$, вольтамперометрического метода анализа – $10^{-2} \div 10^{-7}$, массовых долей определяемого компонента.

Многие приборы, используемые в физико-химических методах анализа, позволяют автоматизировать сам процесс анализа или некоторые его стадии.

Использование компьютеров в аналитической химии очень ценно не только для расчета результатов анализа и статической обработки, но и для решения других аналитических задач. С помощью компьютерных программ можно более надежно выделять аналитический сигнал, проводить более четкое разрешение перекрывающихся сигналов и т. д. Компьютеры, встроенные в спектрофотометр и в другие аналитические приборы, значительно расширяют возможности этих приборов.

Основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа. Почти во всех физико-химических методах анализа применяются два основных методических приема: метод прямых измерений и метод титрования (метод косвенных измерений).

Прямые методы. В этих методах используется зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. Свойством, зависящим от природы вещества, является, например, длина волны спектральной линии в эмиссионной спектроскопии, потенциал полуволны в полярографии, а количественной характеристикой служит интенсивность сигнала – интенсивность спектральной линии в первом случае, сила диффузионного тока – во втором. В некоторых методах связь аналитического сигнала с природой вещества установлена строго теоретически. Например, линии в спектре атома водорода могут быть рассчитаны по теоретически выведенным формулам с использованием фундаментальных констант (постоянная Планка, заряд электрона и т. д.). Взаимосвязь качественной и количественной

характеристик приведена на [рис. 13.1](#). По оси абсцисс отложены однородные характеристики P , например длины волн спектральных линий в порядке их возрастания, а по ординате – интенсивность аналитического сигнала. При качественном анализе наблюдают сигнал, например, какая из ожидаемых длин волн появится в спектре пробы, а при количественном измеряют интенсивность сигнала.

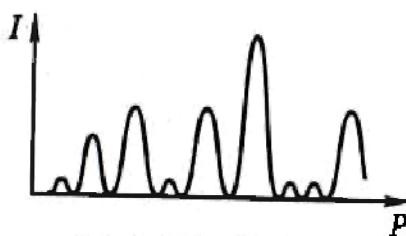


Рис. 13.1. Взаимосвязь качественной и количественной характеристик компонента пробы

Таким образом, аналитический сигнал – это величина, функционально связанная с содержанием определяемого компонента. Зависимость аналитического сигнала или его преобразованной величины от содержания определяемого компонента называют градуировочной характеристикой. Она может быть представлена в виде графика, формулы или таблицы. Значение первой производной градуировочной функции при данном содержании называют коэффициентом чувствительности (или просто чувствительностью) и обозначают буквой S .

Область значений определяемых содержаний, предусмотренная данной методикой, составляет диапазон определяемых содержаний. Наименьшее значение определяемого содержания называют нижней границей определяемых концентраций или нижним пределом $c_{\text{н}}$. Наибольшее значение – верхней границей или верхним пределом $c_{\text{в}}$. Наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие определяемого компонента с заданной доверительной вероятностью P (обычно $P = 0,95$), называют пределом обнаружения и обозначают $c_{\min \text{ p}}$ (например, $c_{\min \text{ p}} = 0,95$). Предел обнаружения находят по величине минимально обнаруживаемого аналитического сигнала.

Связь интенсивности аналитического сигнала с концентрацией вещества имеет различный характер. Часто эта зависимость выражается простым линейным соотношением

$$I = Ac,$$

где A – константа; c – концентрация.

В аналитической практике наибольшее распространение получили следующие методы прямого количественного определения с помощью физико-химических измерений: 1) метод градуировочного графика; 2) метод молярного свойства; 3) метод добавок. Все они основаны на использовании стандартных образцов или стандартных растворов.

Метод градуировочного графика. В этом методе измеряется интенсивность аналитического сигнала I у нескольких стандартных образцов или нескольких стандартных растворов и строится градуировочный график обычно в координатах $I = f(c)$, где c – концентрация определяемого компонента в стандартном образце или стандартном растворе. Затем в тех же условиях измеряется интенсивность сигнала у анализируемой пробы и по градуировочному графику находится концентрация анализируемого вещества. Интервал концентраций на градуировочном графике должен охватывать предполагаемую область анализируемых концентраций, а состав стандартного образца или раствора должен быть близок к составу анализируемого.

Метод молярного свойства. Здесь также измеряется интенсивность аналитического сигнала у нескольких стандартных образцов или растворов и рассчитывается молярное свойство A , т. е. интенсивность аналитического сигнала, пропорциональная 1 моль вещества: $I = Ac_{cm}$. Затем в тех же условиях измеряется интенсивность сигнала у анализируемой пробы и по соотношению $c_x = I_x/A$ рассчитывается концентрация анализируемого компонента.

Метод добавок. В этом методе сначала измеряется интенсивность аналитического сигнала пробы, затем в пробу вводится известный объем стандартного раствора до концентрации c_{ct} и снова измеряется интенсивность сигнала. Если I_x – интенсивность аналитического сигнала пробы, а I_{x+ct} – интенсивность сигнала после добавки стандартного раствора, то, очевидно,

$$I_x = Ac_x, \quad I_{x+ct} = A(c_x + c_{ct}), \\ c_x = c_{ct} \frac{I_x}{I_{x+ct} - I_x}.$$

Уравнение нередко решается графически.

Методы титрования. В этих методах в ходе титрования измеряется интенсивность аналитического сигнала I и строится кривая титрования в координатах $I - V$, где V – объем добавленного титранта, мл. Точка эквивалентности находится по кривой титрования. Виды кривых титрования весьма многообразны, так как интенсивность аналитического сигнала может быть связана с концентрацией определяемого вещества, титранта или продукта реакции. Остановимся на некоторых физико-химических методах более подробно.

13.4. Потенциометрия. Электродный потенциал. Уравнение Нернста

Потенциометрические методы основаны на измерении электродвижущих сил (Э.Д.С.): $\Delta E = E_1 - E_2$, где ΔE – электродвижущая сила; E_1 и E_2 – потенциалы электродов исследуемой цепи.

Потенциал электрода Е связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}}$$

где E^0 – стандартный потенциал редокс-системы; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/моль · К; T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль; n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; a_{ox} , a_{red} – активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; $[ox]$, $[red]$ – их молярные концентрации; γ_{ox} , γ_{red} – коэффициенты активности.

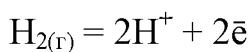
$E = E^0$ при $a_{ox} = a_{red} = 1$, причем имеется в виду гипотетический стандартный 1 М раствор, в котором коэффициент активности каждого растворенного вещества равен 1, а чистые вещества находятся в наиболее устойчивом физическом состоянии при данной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Подставляя $T = 298,15$ и числовые значения констант в уравнение, получаем для 25 °C

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}}$$

Однако потенциал отдельного электрода экспериментально определить невозможно. Относительные значения электродного потенциала находят, комбинируя данный электрод со стандартным водородным электродом, который является общепринятым международным стандартом. Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю при всех температурах, поэтому потенциал данного электрода – это, в сущности, ЭДС элемента, состоящего из данного и стандартного водородного электрода.

Конструктивно стандартный водородный электрод представляет собой платинированную платиновую пластинку, омываемую газообразным водородом при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) и погруженную в раствор кислоты с активностью ионов H^+ , равной единице. При работе водородного электрода протекает реакция



В практической работе вместо хрупкого и нередко капризного водородного электрода применяют специальные, более удобные в работе стабильные электроды сравнения, потенциал которых по отношению к стандартному водородному электроду точно известен.

Уравнение Нернста можно переписать

$$E = E^{0(\prime)} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}, \text{ где } E^{0(\prime)} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}}.$$

Величину $E^{0(\prime)}$ называют формальным потенциалом. Как видно, фор-



мальный потенциал характеризует систему, в которой концентрации (а не активности) всех участников равны 1,0 моль/л. Формальный потенциал включает в себя коэффициенты активности, т. е. зависит от ионной силы раствора. Если $\gamma = 1$, то $E^{\circ(\text{f})} = E^{\circ}$,

т. е. формальный потенциал совпадает со стандартным. Точность такого приближения для многих расчетов оказывается достаточной.

Природа возникновения потенциала различна. Можно выделить следующие три основные класса потенциалов, которые не исчерпывают, конечно, всего многообразия. Это:

- 1) электродные потенциалы;
- 2) редокс-потенциалы;
- 3) мембранные потенциалы.

Хотя под термином «электродный потенциал» нередко имеют в виду любой потенциал, независимо от механизма его возникновения, в более узком понимании – это потенциал непосредственно связанный с материалом электрода. Например, цинковый электрод: $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Активность свободного металла принимается равной единице. Электродные потенциалы отличаются от редокс-потенциалов, для которых материал электрода не имеет значения, так как они химически инертны по отношению ко всем веществам в растворе, и от мембранных, для которых разность потенциалов на мембране измеряется с помощью пары других (в принципе, возможно, одинаковых) электродов.

Потенциометрические методы анализа подразделяют на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование. Методы прямой потенциометрии основаны на прямом применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной Э.Д.С. цепи или потенциалу соответствующего электрода. При потенциометрическом титровании точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности.

Вольтамперометрические методы. Методы анализа, основанные на расшифровке поляризационных кривых (вольтамперограмм), полученных в электрической ячейке с неполяризующимся электродом сравнения, называют вольтамперометрическими.

Вольтамперограмма позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливющихся или окисляющихся на микроэлектроде (диполяризаторах), а также о характере электродного процесса.

Различают прямые, косвенные (амперометрическое титрование) и инверсионные вольтамперометрические методы.

Индикаторным электродом обычно служит вращающийся платиновый или графитовый микроэлектрод. В инверсионной вольтамперометрии приме-



няют также стационарный ртутный электрод. Свойства электрода зависят не только от материала, из которого он изготовлен, но и от состояния его поверхности, поэтому их можно существенно изменить, нанеся на поверхность тонкий слой вещества — модификатора. Такие электроды называют химически модифицированными.

По сравнению с обычным электродом химически модифицированный электрод обеспечивает более высокую скорость электродного процесса, обладает более высокой селективностью.

Метод инверсионной вольтамперометрии пригоден для определения, вплоть до $10^{-9} - 10^{-10}$ М, многих неорганических и органических веществ. В этом методе используют предварительное концентрирование определяемого вещества на поверхности индикаторного электрода в течение определяемого времени. После этого включают развертку потенциала и регистрируют вольтамперограмму.

Метод амперометрического титрования основан на регистрации изменения тока восстановления (окисления) какого-либо из участников химической реакции, протекающей в процессе титрования. На электроде устанавливают потенциал предельного тока окисления (восстановления) электроактивного участника реакции: (A , T или P):

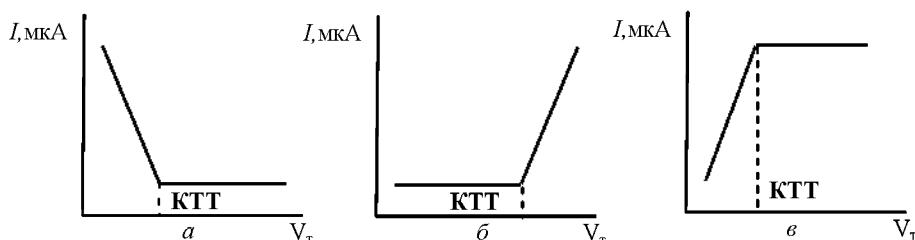
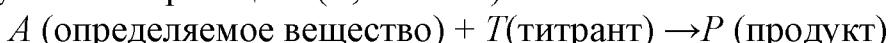


Рис. 13.2. Кривые амперометрического титрования для случаев титрований по току восстановления (или окисления) титруемого вещества A (а), титранта T (б) и продукта реакции P (в)

Кривая титрования (рис. 13.2) состоит из двух линейных участков и по положению точки их пересечения находят объем титранта, пошедшего на реакцию с определяемым веществом. Вид кривой титрования зависит от того, какой из участников реакции (A , T или P) электроактивен при потенциале титрования.

В амперометрическом титровании могут быть использованы реакции окисления – восстановления, комплексообразования и осаждения.

Для выполнения амперометрического титрования обычно применяют платиновый или графитовый электрод, на котором окисляются многие неорганические (например, $K_4[Fe(CN)_6]$) и органические (например, гидрохинон, ЭДТА) вещества, пригодные в качестве титрантов. Для титрования можно использовать и ртутный капающий электрод. Например, можно титровать SO_4^{2-} или PO_4^{3-} раствором $Pb(NO_3)_2$ по току восстановления $Pb(II)$.

Кондуктометрия. Кондуктометрический метод анализа основан на изучении зависимости между проводимостью раствора и концентрацией ионов в этом растворе. Электрическая проводимость – электропроводность раствора электролита – является результатом диссоциации растворенного вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения. В электрическом поле движущиеся в растворе ионы испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и окружающих противоположно заряженных ионов (релаксационный и электрофоретический эффекты). Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора прохождению электрического тока. Электропроводимость раствора определяется, в основном, числом, скоростью (подвижностью) мигрирующих ионов, количеством преносимых ими зарядов и зависит от температуры и природы растворителя.

Различают удельную (λ) и эквивалентную (α) электропроводимость раствора. Удельная электропроводимость ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) – это электропроводность 1 см³ раствора, находящегося между электродами площадью 1 см² каждый, расстояние между которыми равно 1 см.

$$\alpha = \alpha \cdot C \cdot F \cdot (Z_+ U_+ + Z_- U_-),$$

где α – степень диссоциации электролита; C – молярная концентрация эквивалентов электролита; F – число Фарадея; U_-, U_+ , Z_+, Z_- – скорость движения (м/с) и заряд катионов и анионов соответственно при напряжении электрического поля 1 В/см.

Эквивалентная электропроводность (см · см⁻¹ · моль⁻¹) – это электропроводность раствора, содержащего 1 моль эквивалентов электролита, измеренная при расстоянии между электродами 1 см. Удельная и эквивалентная электропроводность связаны между собой уравнением

$$\lambda = (1000/c) \cdot \alpha.$$

В кондуктометрии измеряемым аналитическим сигналом является электропроводность раствора. По мере увеличения концентрации растворенного электролита увеличивается количества ионов - переносчиков заряда, т. е. растет удельная электропроводность. Однако после достижения определенного максимального значения удельная электропроводность начинает уменьшаться, поскольку для сильных электролитов усиливаются релаксационный и электрофоретический эффекты, а для слабых электролитов уменьшается степень их диссоциации. Электропроводность бесконечно разбавленного раствора λ_∞ определяется подвижностью ионов в отсутствие тормозящих эффектов: $\lambda_\infty = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-}$.

С ростом концентрации эквивалентная электропроводность раствора уменьшается. Для сильного электролита с однозарядными ионами она может быть рассчитана по уравнению:

$$\lambda = \lambda_\infty - (A + B\lambda_\infty) \sqrt{C},$$

где A и B – величины зависящие от температуры, вязкости раствора и диэлек-



трической проницаемости раствора.

Кондуктометрический метод может быть реализован в варианте прямой кондуктометрии или кондуктометрического титрования. Прямые кондуктометрические измерения успешно используют, например, для оценки чистоты растворителя, определения общего солевого состава морских, речных и минеральных вод, а так же для определения таких важных для аналитической химии величин, как константы диссоциации электролитов, состав и константы устойчивости комплексных соединений, растворимости малорастворимых электролитов.

Большое распространение в аналитической практике получили метод кондуктометрического титрования, основанный на использовании химической реакции, в результате которой происходит заметное изменение электропроводности раствора. При кондуктометрическом титровании могут быть использованы химические реакции всех типов. Так как электропроводность является функцией концентрации, то ее величина должна изменяться по ходу титрования. По излому кривой титрования можно определить точку эквивалентности. Правильным подбором титранта и растворителя создают благоприятные условия для титрования, при которых получается кривая титрования с резким изломом и погрешность определения конечной точки титрования невелика.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Какова природа аналитического сигнала в электрохимических методах анализа?
2. В чем разница между прямыми и косвенными физико-химическими методами анализа?
3. На чем основано применение методов прямых измерений?
4. От каких факторов зависит вид кривой титрования физико-химического метода?
5. В каком методе анализа аналитическим сигналом является величина Э.Д.С.?
6. Как связан потенциал электрода с концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе?
7. Что такое формальный потенциал?
8. Какие индикаторные электроды применяют в вольтамперометрических методах?
9. Что является аналитическим сигналом в кондуктометрии?
10. В чем разница между удельной и эквивалентной электропроводностью?
11. Для каких целей применяют метод прямой кондуктометрии?
12. Какие типы реакций используются при кондуктометрическом титровании?



Тема 14. Физические методы анализа

Эти методы основаны на измерении эффекта, вызванного взаимодействием с веществом излучения – потока квантов или частиц. Излучение играет примерно ту же роль, что играет реагент в химических методах анализа. Измеряемый физический эффект представляет собой сигнал. В результате нескольких или многократных измерений величины сигнала и их статической обработки получают аналитический сигнал. Он связан с концентрацией или массой определяемых компонентов.

Физические методы анализа обладают рядом достоинств:

- простота пробоподготовки (в большинстве случаев) и качественного анализа проб;
- большая универсальность по сравнению с химическими и физико-химическими методами (в том числе возможность анализа многокомпонентных смесей);
- возможность определения основных примесных и следовых составляющих;
- часто низкие пределы обнаружения как по концентрации (до 10^{-8} % без использования концентрирования), так и по массе (10^{-10} – 10^{-20} г), что позволяет расходовать предельно малые количества пробы, а иногда проводить неразрушающий анализ.

Кроме того, многие физические методы анализа позволяют выполнять как валовый, так и локальный и послойный анализ с пространственным разрешением вплоть до моноатомного уровня. Эти методы удобны для автоматизации.

Рассмотрим более подробно некоторые из физических методов анализа.

14.1. Спектральный анализ

Спектральный анализ – физический метод определения химического состава и строения вещества по его спектру. Спектром называют упорядоченное по длинам волн электромагнитное излучение. При возбуждении вещества определенной энергией в нем происходят изменения (возбуждение валентных или внутренних электронов, вращение или колебание молекул), которые сопровождаются появлением линий или полос в его спектре. В зависимости от характера возбуждения и процессов внутреннего взаимодействия в веществе различают и методы (принципы) спектрального анализа: атомно-эмиссионная, абсорбционная, люминесцентная, комбинационного рассеяния, радио- и рентгеновская спектроскопии и т. д.

Каждая спектральная линия характеризуется длиной волны или частотой. В спектральном анализе длину волны линии принято выражать в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) или микрометрах ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$). Однако применяют и несистемную единицу – ангстрем ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$). Например, длина волны одной из желтых линий натрия может быть записана так: Na 5893 Å,

или Na 589,3 нм, или же Na 0,5893 мкм. Линейчатые спектры испускают атомы или ионы, которые находятся на таких расстояниях друг от друга, что их излучение можно считать независимым. Газы и пары металлов имеют линейчатые спектры. Полосатые спектры возникают при излучении ионизированных и неионизированных молекул, состоящих из двух и более атомов, если эти молекулы удалены друг от друга настолько, что не взаимодействуют с соседними молекулами. Сплошные или непрерывные спектры испускают раскаленные жидкые или твердые тела. При определенных условиях их могут испускать также и отдельные атомы или молекулы.

Полосатые спектры состоят из близко расположенных линий, которые хорошо наблюдаются в спектрах, полученных на приборах с большой дисперсией. Для аналитических целей чаще используют ультрафиолетовую, видимую и ближнюю инфракрасную части спектра. Ультрафиолетовая область спектра условно разделяется на вакуумную (10–185 нм), дальнюю (185–230 нм) и ближнюю (230–400 нм). Видимая часть спектра (400–750 нм) в отличие от других областей спектра воспринимается глазом человека в виде семи основных цветов: фиолетового (390–420 нм), синего (424–455 нм), голубого (455–494 нм), зеленого (494–565 нм), желтого (565–595 нм), оранжевого (595–640 нм), красного (640–723 нм) и их оттенков. За видимой красной частью спектра расположена инфракрасная область спектра, которая подразделяется на ближнюю (0,75–25 мкм) и дальнюю (> 25 мкм).

Спектральный анализ дает возможность установить элементный, изотопный, молекулярный состав вещества и его строение.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ – это метод анализа по спектрам испускания, которые возникают при испарении и возбуждении пробы в дуге, искре или пламени. Возбужденные атомы и ионы спонтанно, самопроизвольно переходят из возбужденного E_k в более низкие энергетические состояния E_i . Этот процесс ведет к излучению света с частотой

$$\nu_{ki} = (E_k - E_i)/h$$

и появлению спектральной линии.

Современные фотоэлектрические спектральные приборы типа квантметров снабжены мини-ЭВМ, что позволяет проводить массовый многоэлементный экспрессный анализ материалов стандартного состава с точностью, часто не уступающей точности большинства химических методов.

Пламенная фотометрия – один из методов атомно-эмиссионного спектрального анализа. Этот метод состоит в том, что анализируемый образец переводят в раствор, который затем с помощью распылителя превращается в аэрозоль и подается в пламя горелки. Растворитель испаряется, а элементы, возбуждаясь, излучают спектр. Анализируемая спектральная линия выделяется с помощью прибора – монохроматора или светофильтра, а интенсивность ее свечения измеряется фотоэлементом. Пламя выгодно отличается от электрических источников света тем, что поступающие из баллона газотопливо и газ-окислитель дают очень стабильное, равномерно горящее пламя. Из-за невысокой температуры в пламени возбуждаются элементы с низ-



кими потенциалами возбуждения: в первую очередь щелочные элементы, для определения которых практически нет экспрессных химических методов, а также щелочно-земельные к другие элементы. Всего этим методом определяют более 70 элементов. Использование индукционного высокочастотного разряда и дуговой плазменной горелки плазмотрона позволяет определять элементы с высоким потенциалом ионизации, а также элементы, образующие термостойкие оксиды, для возбуждения которых пламя малопригодно.

Атомно-абсорбционный анализ (AAA) является одним из наиболее распространенных методов аналитической химии. Предварительная подготовка анализируемой пробы аналогична этой операции в пламенной фотометрии: перевод пробы в раствор, распыление и подача аэрозолей в пламя. Растворитель испаряется, соли разлагаются, а металлы переходят в парообразное состояние, при котором они способны поглощать излучение той длины волн, которую могли бы сами излучать при более высоких температурах. Луч света от лампы полого катода, излучающий дуговой спектр определяемого элемента, направляется через пламя на щель спектрометра, с помощью которого выделяется аналитическая спектральная линия и измеряется степень поглощения ее интенсивности парами определяемого элемента.

Современные атомно-абсорбционные спектрометры снабжены мини-ЭВМ и цифровыми устройствами. Многоканальные приборы типа квантуметров позволяют выполнять до 600 определений в час.

Применение вместо пламени электротермических атомизаторов в сочетании с химическими методами концентрирования позволяет снизить предел обнаружения элементов на несколько порядков.

Атомно-флуоресцентный анализ близок к атомно-абсорбционному анализу. С помощью этого метода решают не только задачи, выполняемые атомно-абсорбционным анализом, он позволяет определить отдельные атомы в газовой среде. Например, возбуждая атомную флуоресценцию лазерным лучом, можно определять натрий в верхних слоях атмосферы на расстоянии 100 км от Земли.

14.2. Методы, основанные на взаимодействии вещества с магнитным полем

Краткие сведения о магнетизме. В магнитной системе (макро- или микроскопической) всегда имеются два разных по знаку, но равных по абсолютному значению магнитных заряда, разделенных некоторым расстоянием. Такая магнитная система является магнитным диполем и при помещении во внешнее магнитное поле с напряженностью H стремится расположиться параллельно силовым линиям приложенного поля. Ориентирующая свободный диполь в магнитном поле сила может либо втягивать его в область более сильного поля, либо выталкивать в зависимости от того, совпадают или не совпадают направления вектора, характеризующего дипольный момент, и градиента поля dH/dx . В отличие от электрических отдельные магнитные заряды не обнаружены. Элементарными



носителями магнитных свойств являются *магнитные диполи*, моделью которых может служить петля с током. В таком случае возникающий магнитный момент μ прямо пропорционален силе тока и площади петли.

Рассмотрим тело, состоящее из атомов и молекул, обладающих магнитными моментами μ_i . Если размеры тела достаточно малы и можно считать, что в его пределах градиент поля dH/dx не изменяется, то действующая на него полная сила F будет равна

$$F = \sum_i \mu_i \frac{dH}{dx} = M \frac{dH}{dx},$$

т. е. может быть выражена через магнитный момент или намагниченность всего тела M . В реальных условиях из-за тепловых движений молекул и анизотропии кристаллической структуры векторы μ_i необязательно ориентированы вдоль поля H . Поэтому значение вектора M может быть во много раз меньше арифметической суммы μ_i и зависит от температуры T , а его направление может не совпадать с направлением H .

Для характеристики конкретного вещества введено понятие удельной намагниченности $\sigma = M/m$ (m – масса тела), которое полностью отражает специфику его взаимодействия с внешним полем. Однако во многих случаях удобно пользоваться понятием удельной магнитной восприимчивости χ , являющейся *коэффициентом пропорциональности* в соотношении $\sigma = \chi H$, не зависящим ни от размеров тела, ни от напряженности поля, а определяющимся только фундаментальными свойствами вещества и в некоторых случаях температурой. Удельную восприимчивость иногда обозначают χ_r . Для магнитной восприимчивости в расчете на атом, моль и единицу объема используют обозначения χ_A , χ_M и χ_V . Если тело помещено в среду с магнитной восприимчивостью χ_0 , то на него действует сила

$$F = (\chi - \chi_0) m H \frac{dH}{dx}.$$

Магнитные диполи, из которых состоит образец, создают свои магнитные поля. Поэтому эффективное поле внутри образца складывается из внешнего поля H и поля диполей, и такое изменение поля по сравнению с вакuumом может быть описано уравнением:

$$B = H + 4\pi I,$$

где B – вектор индукции магнитного поля внутри образца; I – намагниченность единицы объема вещества.

В изотропной среде все три вектора коллинеарны, поэтому можно ввести скаляр

$$\mu = \frac{B}{H} = 1 + 4\pi\chi,$$



называемый относительной магнитной проницаемостью. Как видно, μ и χ безразмерны. Для большинства веществ $\mu \approx 1$, $|\chi| \ll 1$ и приближение $B \approx H$ выполняется с высокой точностью.

Известно, что всякую систему можно охарактеризовать ее откликом на внешнее воздействие. Если рассматривать вещество в конденсированном состоянии как систему зарядов и токов, то его тоже можно охарактеризовать функцией отклика. В данном случае нас интересует в основном отклик такой системы на магнитное поле. Здесь выходом будет намагниченность, а функцией отклика – магнитная восприимчивость. Обычно по изменению магнитной восприимчивости судят о важнейших процессах, протекающих в системе, а затем уже анализируют систему с учетом выявленных процессов. Для реализации такой программы необходимо знать, какие процессы в системе возможны, как они влияют на восприимчивость и какова вероятность того или иного состояния изучаемой системы. Такая информация содержится в функции распределения системы, которая определяется полной энергией или гамильтонианом, учитывющим все типы взаимодействия в квантовой системе.

Прежде всего следует обратить внимание на взаимодействия, существенные в проявлении магнетизма. Кроме того, необходимо учитывать особенности поведения рассматриваемых систем в магнитных полях, напряженность которых постоянна или меняется во времени. В таком случае магнитная восприимчивость веществ определяется выражением

$$\chi = \chi' + \chi'',$$

где χ' – восприимчивость – отклик на действие поля, постоянного во времени; χ'' – динамическая магнитная восприимчивость – отклик на действие переменного поля.

Можно предположить, что в постоянном поле система находится в тепловом равновесии, и тогда нахождение функции распределения сводится к решению уравнений Блоха. В случае зависимости напряженности поля от времени для вычисления функции распределения необходимо введение соответствующих уравнений Больцмана. Рассмотренные процессы являются основой методов, используемых в химии для получения информации о строении и реакционной способности веществ: методы статической магнитной восприимчивости, электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса и др.

Метод статической магнитной восприимчивости. Целесообразность применения экспериментального метода исследования с участием магнитного поля существенно зависит от поведения вещества в магнитном поле. По магнитным свойствам все тела делятся на диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики. Диамагнитная восприимчивость атома пропорциональна числу электронов и сумме квадратов радиусов орбиталей электронов, взятых с обратным знаком, в соответствии с законом Ленца, согласно которому при изменении магнитного потока в



системе зарядов возникают токи, направление которых определяется необходимостью компенсации изменения потока.

Молекулярную восприимчивость химического соединения можно выразить в виде

$$\chi_M = \sum_1^i N_i \chi_i + \lambda,$$

где N_i – число атомов i -го элемента в молекуле соединения; χ_i – атомная восприимчивость данного элемента; λ – корректирующий фактор, зависящий от природы химической связи между атомами.

Для солей принимают

$$\chi_{\text{мол}} = \chi_{\text{кат}} + \chi_{\text{ан}}.$$

Для смесей и растворов удельная магнитная восприимчивость представляет собой сумму магнитных восприимчивостей всех компонентов с учетом их доли в составе образца.

Рассмотрим вещество, характеризующееся множеством невзаимодействующих магнитных моментов. В отсутствие внешнего магнитного поля под действием теплового движения магнитные моменты полностью разупорядочены и намагниченность равна нулю. Во внешнем магнитном поле магнитные моменты упорядочиваются, что приводит к намагниченности в направлении поля и втягиванию тела за счет взаимодействия в область сильного поля. Это явление называют парамагнетизмом. Вследствие конкурирующего влияния теплового движения при $T \neq 0$ упорядочение никогда не бывает полным, и степень упорядочения пропорциональна Н. Обычно для парамагнетиков магнитная восприимчивость представляет сумму ди- и парамагнитного вкладов:

$$\chi = \chi_{\text{пара}} + \chi_{\text{диа}}.$$

Для оценки типичных значений восприимчивости воспользуемся тем фактом, что эффективный магнитный момент, определяемый как $\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{8\chi_M T}$, для обычного парамагнетика не зависит от T и равен 1÷6 единиц магнетона Бора; отсюда $\chi_m \approx (0,2 \div 1,0) \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{моль}$ при $T \approx 300 \text{ К}$. Трактовка получаемых результатов требует учета ряда эффектов (например, вклад орбитального момента и др.).

Вскрыть их может только полный анализ взаимодействий в каждом конкретном случае. Кроме электронных оболочек собственными магнитными моментами обладает и большинство ядер, имеющих в своем составе нечетное число протонов (${}^1\text{H}$, ${}^{15}\text{N}$, ${}^{19}\text{F}$, ${}^{31}\text{P}$, ${}^{11}\text{B}$, ${}^{79}\text{Br}$) или нейтронов (${}^{13}\text{C}$, ${}^{127}\text{I}$), но эффект их взаимодействия с внешним полем слишком мал – магнитная восприимчивость ядер имеет значение порядка $10^{-10} \text{ см}^3/\text{моль}$.

Существует много способов измерения магнитной восприимчивости,



основанных на том, что на образец с массой m с удельной восприимчивостью χ_r , помещенный в неоднородное поле, градиент которого имеет направление, перпендикулярное направлению поля (направления обозначим Z и X соответственно), действует сила

$$F_z = \left(Hx \frac{dH_x}{dZ} \right) \chi_r m ,$$

которую можно измерять с помощью весов.

Чаще всего применяют метод Фарадея, используя магнит, полюса которого тщательно обрабатывают, чтобы создать большую область с постоянным значением $H_x(dHx/dZ)$. Образцы малого, по сравнению с этой областью, размера помещают в зону известных значений $H_x(dHx/dZ)$ (определяют калибровкой системы по стандартному образцу, обычно Pt) и измеряют действующую на него силу. Рабочая чувствительность весов – 5 мкг.

Диапазон областей использования различных модификаций описанного метода очень широк: комплексообразование, кинетика, катализ, структурные исследования, анализ состава многокомпонентных систем и др. Это определяется простотой установки, прецизионностью измерений и экспрессностью получения результатов и делает метод легко внедряемым в системы автоматизации технологического контроля. Несмотря на широкое распространение и простоту описанных модификаций метода, следует указать на ряд ограничений его информационных возможностей. Прежде всего концентрация определяемого компонента должна быть достаточно надежной для регистрации. Точность при изучении поведения диамагнитных веществ должна быть << 1 % и может быть достигнута только путем их глубокой очистки от парамагнитных примесей (O_2 и др.). Менее жесткие требования предъявляются к процессам с участием парамагнетиков, однако и в этом случае можно различить образование только > 2 % нового компонента. Кроме того, скорость исследуемых превращений должна быть небольшой, так как время измерений даже при автоматической регистрации составляет по крайней мере несколько секунд. Часто из-за малых различий магнитной восприимчивости отдельных продуктов реакций метод не позволяет проводить их идентификацию и определение.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). При внесении парамагнитного вещества в переменное магнитное поле с частотой v наблюдается дисперсия магнитной проницаемости (т. е. зависимость магнитной проницаемости от частоты v) и поглощение энергии внешнего поля. При этом поглощение носит резонансный характер. Типичные условия такого эксперимента следующие: образец парамагнитного вещества помещают в постоянное магнитное поле H , под прямым углом к которому включают переменное магнитное поле с частотой v , и измеряют комплексную магнитную восприимчивость $\chi = \chi' + i\chi''$. Вещественную часть χ' называют высокочастотной или динамической восприимчивостью, а мнимая часть $i\chi''$ характеризует



коэффициент поглощения.

Отыскать резонансные условия и получить спектры ЭПР можно, изменив частоту излучения или напряженность магнитного поля. В большинстве случаев экспериментаторы имеют в своем распоряжении установки с постоянной частотой, в которых, меняя поле проводят подстройку под частоту излучателя. Парамагнитный резонанс представляет собой совокупность явлений, связанных с квантовыми переходами, происходящими между энергетическими уровнями макроскопических систем под влиянием переменного магнитного поля резонансной частоты.

Метод ЭПР используют для получения информации о процессах окисления-восстановления, комплексообразования, а также для определения электронного и геометрического строения соединений, когда наблюдаемые парамагнитные частицы являются непосредственно объектами исследования. Для получения информации могут быть использованы ширина, форма линии, число линий в спектре, значение g-фактора, число компонент и константы СТС и ДСТС, интенсивность или площадь сигнала.

Типы частиц, обусловливающие сигналы в спектрах ЭПР, следующие: электрон (сольватированный, захваченный, в металлах); радикалы (неорганические, органические); ионы; ион-радикалы; комплексы.

Важным для аналитических аспектов химии координационных соединений является проявление ЭПР в комплексах следующих парамагнитных ионов: в группе 3d- элементов – Ti^{III} , V^{II} , Cr^{III} , Cr^{V} , Cu^{II} , Mn^{II} , Fe^{III} ; в группе 4d- элементов – Zr^{III} , Pd^I , Pd^{III} , Rh^{II} , Nb^{IV} , Mo^{V} ; в группе 5d- элементов – Re^{VI} , W^{V} , Au^{III} , Ru^{III} ; в группе РЗЭ и трансурановых – Gd^{III} , Ce^{III} , Eu^{III} .

14.3. Колебательная спектроскопия

Энергия колебательных переходов в молекулах сравнима с энергией квантов излучения в области инфракрасного излучения. Инфракрасный (ИК) спектр и спектр комбинационного рассеяния (КР) молекул химических соединений являются одними из важных характеристик веществ. Однако, поскольку спектры имеют различную природу, интенсивность проявления в них одинаковых колебаний различна.

ИК-спектроскопия. Рассмотрим молекулу, содержащую N атомов; положение каждого атома может быть определено заданием трех координат (например, x, у и z в прямоугольной системе координат). Полное число таких значений координат будет составлять 3N и, поскольку каждая координата может быть задана независимо от других, можно считать, что молекула обладает 3N степенями свободы. Задав все 3N координаты, полностью опишем молекулу – длины связей, углы между ними, а также местоположение и ориентацию ее в пространстве.



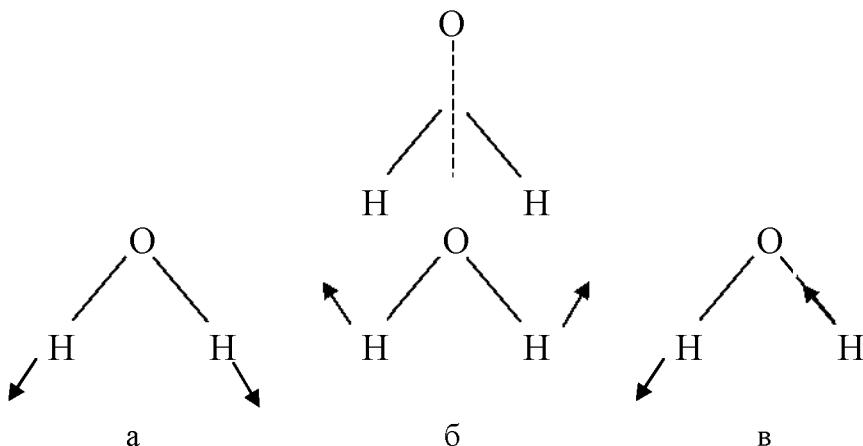


Рис. 14.1. Симметрия и три основных типа колебаний молекулы воды.

Движением атома кислорода можно пренебречь, так как он расположен вблизи центра тяжести молекулы:

а – валентное симметрическое колебание v_1 (параллельное); б – деформационное симметрическое колебание v_2 (параллельное); в – валентное антисимметрическое колебание v_3 (перпендикулярное)

Для описания свободного движения молекулы в трехмерном пространстве без изменения конфигурации необходимо знать три координаты положения ее центра тяжести. Любое вращение нелинейной молекулы может быть представлено как сумма вращений относительно трех взаимно перпендикулярных осей. С учетом этого единственной оставшейся независимой формой движения молекулы являются ее внутренние колебания. Число основных колебаний линейной молекулы будет $3N-5$ (учитывая вращение вокруг оси связи), нелинейной – $3N - 6$. В обоих случаях молекула (нециклическая) имеет $N-1$ связей между атомами и $N-1$ колебаний направлено вдоль связей – они являются валентными, а остальные $2N-5$ (или $2N - 4$) меняют углы между связями – они являются деформационными колебаниями. На [рис. 14.1](#) показаны все возможные виды колебаний молекулы воды.

Чтобы колебание проявилось в инфракрасной области, необходимо изменение дипольного момента при колебании вдоль оси симметрии или перпендикулярной ей, т. е. любое изменение значения или направления диполя приводит к возникновению осциллирующего диполя, который может поглощать энергию; взаимодействуя с электрической компонентой инфракрасного излучения. Поскольку большинство молекул при комнатной температуре находится на колебательном уровне v_0 ([рис. 14.2](#)), большая часть переходов должна происходить из состояния v_0 в v_1 . Симметричные колебания молекулы H_2O имеют обозначения v_1 для наивысшей частоты ($3651,7 \text{ см}^{-1}$) и v_2 для следующей ($1595,0 \text{ см}^{-1}$), антисимметричное колебание с частотой $3755,8 \text{ см}^{-1}$ обозначается v_3 .

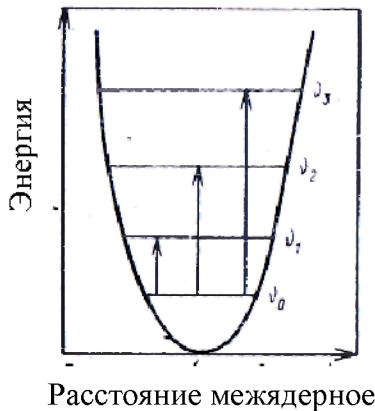


Рис. 14.2. Колебательные состояния гармонического осциллятора

При разделении колебаний на симметричные и антисимметричные следует подчеркнуть, что симметричное валентное колебание не дает изменений дипольного момента и поэтому не проявляется в инфракрасной области спектра. Следовательно, растяжение гомоядерной молекулы не должно приводить к поглощению в ИК-области. Описанная упрощенная картина колебаний может реализоваться лишь при условии справедливости двух допущений: 1) каждое колебание является чисто гармоническим; 2) все колебания совершенно независимы и не воздействуют друг на друга.

Для реально колеблющихся молекул картина движения очень сложная, каждый атом не движется точно по одному из путей, представленному на рис.14.1 их движение является суперпозицией всех возможных колебаний рис.14.2. Однако такая суперпозиция может разложена на составляющие, если, например, наблюдать молекулу стробоскопически, освещая ее импульсно частотами, совпадающими с частотами каждого из основных колебаний по очереди. В этом и состоит существо инфракрасной спектроскопии, только роль подсветки играет частота поглощаемого излучения, а наблюдение ведется за изменениями дипольного момента.

Сложная молекула имеет большое число колебаний, многие из которых могут проявляться в ИК-спектре. Каждое такое колебание вовлекает в движение большинство атомов молекулы, но в одних случаях атомы смещаются приблизительно на одинаковые расстояния, а в других – некоторые малые группы атомов смещаются сильнее, чем остальные. По этому признаку колебания можно разделить на два класса: скелетные колебания и колебания характеристических групп.

Частоты скелетных колебаний органических молекул обычно приходятся на область $1400\text{--}700\text{ см}^{-1}$, и часто трудно приписать отдельные частоты какому-нибудь из возможных для молекулы колебаний, хотя совокупность полос достаточно однозначно указывает на принадлежность к определенной молекулярной структуре. В таких случаях полосы называют отпечатками пальцев молекулы в спектре.

Частоты колебаний характеристических групп мало зависят от строения молекулы в целом, находятся в областях, обычно не перекры-

вающихся с областью скелетных колебаний, и могут быть использованы для аналитических целей.

С помощью ИК-спектроскопии можно решить следующие задачи.

1. Определение вещественного состава продуктов синтеза в различных фазовых состояниях.

2. Изучение фазово-структурных изменений в продуктах при поддержании в заданном интервале определенных технологических показателей.

3. Оценка состояния равновесия, скорости протекания процесса.

4. Оценка показателей технологической схемы в целом при варьировании условий проведения процесса.

5. Исследование функциональной принадлежности и расходования активных компонентов.

Количественные измерения, как и в других видах абсорбционной спектроскопии, основаны на законе Бугера.

Аналитические возможности ИК-спектроскопии можно продемонстрировать, указав на некоторые: практические результаты.

Используя характеристические полосы поглощения на 780 и 800 см⁻¹, попадающие в область прозрачности материала фильтра и угольной пыли, и соответствующие калибровочные графики, можно определять содержание кварца (менее 10 мкг) в угольной пыли, осевшей на контрольных фильтрах за определенное время. Аналогичные результаты могут быть получены при определении асбеста в воздухе.

14.4. Рентгенофлуоресцентный метод анализа

Рентгеноспектральный метод основан на анализе характера и интенсивности рентгеновского излучения. Существуют две разновидности метода.

1. Собственно рентгеноспектральный анализ. В этом методе пробу помещают в рентгеновскую трубку в качестве антикатода. Нагреваемый катод испускает поток электронов, бомбардирующих антикатод. Энергия этих электронов зависит от температуры катода, напряжения, налагаемого на электроды, и от других факторов. Под влиянием энергии электронов в антикатоде трубки возбуждается рентгеновское излучение, длина волны которого зависит от материала антикатода, а интенсивность излучения – от количества данного элемента в пробе.

Посредством специальных устройств можно сфокусировать электронный пучок на очень небольшой площади поверхности мишени – антикатода. Это дает возможность определить качественный и количественный состав в локальной области исследуемого материала. Такой метод микрозонда используют, например, при необходимости определить характер мельчайших включений в минералах или на поверхности зерен металла и др.

Более широкое распространение получила другая разновидность метода, а именно рентгенофлуоресцентный анализ.

2. Рентгенофлуоресцентный анализ. В этом методе пробу подвергают действию первичного рентгеновского излучения трубки. В результате возни-



кает вторичное рентгеновское излучение пробы, характер которого зависит от качественного и количественного состава образца.

Для качественного рентгенофлуоресцентного анализа важно, чтобы энергия полихроматического излучения (излучения различных длин волн) рентгеновской трубы была равна или превышала энергию, необходимую для выбивания К-электронов элементов, входящих в состав анализируемой пробы. В этом случае спектр вторичного рентгеновского излучения содержит характеристические рентгеновские линии. Избыточная энергия первичного излучения трубы (сверх необходимой для удаления электронов) высвобождается в виде кинетической энергии фотоэлектрона.

Для количественного рентгенофлуоресцентного анализа имеет значение измерение интенсивности характеристических линий излучения.

Принципиальная схема установки для рентгенофлуоресцентного анализа показана на [рис. 14.3](#). Первичное излучение рентгеновской трубы попадает на пробу 2, в которой возбуждается характеристическое вторичное рентгеновское излучение атомов элементов, входящих в состав пробы. Отражающиеся от поверхности пробы рентгеновские лучи самых разнообразных длин волн проходят через коллиматор 3 – систему из параллельных молибденовых пластин, предназначенную для пропускания параллельных идущих только в одном направлении лучей. Расходящиеся лучи других направлений поглощаются внутренней поверхностью трубок. Идущие от пробы лучи разлагаются в спектр, т. е. распределяются по длинам волн посредством кристалла-анализатора 4. Угол отражения лучей θ от кристалла равен углу падения; однако

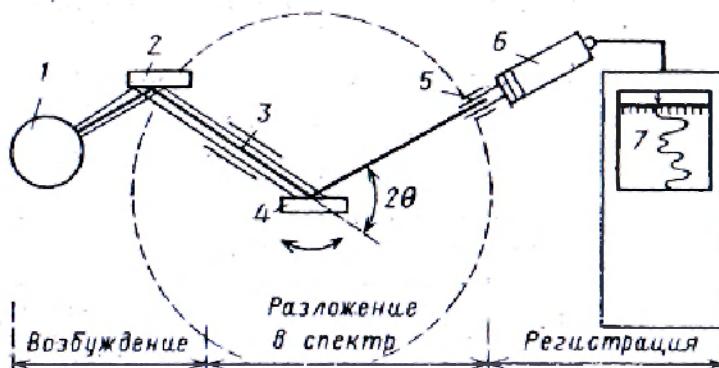


Рис. 14.3. Принципиальная схема установки для рентгенофлуоресцентного анализа

1 – рентгеновская трубка; 2 – проба; 3, 5 – коллиматоры; 4 – кристалл;
6 – приемник; 7 – самописец

под этим углом отражаются только лучи с такой длиной волны, которая связана с θ уравнением Брэгга:

$$\lambda = 2d \sin \theta,$$

где d – расстояние между плоскостями атомов решетки кристалла-анализатора.

Вращая последний, можно изменять угол θ и, следовательно, длину волны отраженных лучей.

В качестве кристаллов применяют разнообразные вещества.

По уравнению Брэгга легко подсчитать, что если, например, пользоваться кристаллом из фторида лития ($2d = 0,4026$ нм) и изменять посредством поворота кристалла угол θ в пределах от 10° до 80° , то длины волн отраженных лучей будут находиться в пределах $0,068$ – $0,394$ нм. В соответствии с этим по линиям можно идентифицировать и определить количественно элементы с атомными номерами от 19 до 42, т. е. от калия до молибдена ($K_a = 0,0709$ нм). С кристаллом из этилендиаминдитартрата поддаются определению элементы с более низкими атомными номерами, например алюминий (13), а с гидрофталатом калия также магний, натрий и т. д. Наиболее надежно определяются элементы с атомными номерами от 13 и выше.

Отраженные от кристалла-анализатора монохроматические лучи проходят через коллиматор и фиксируются приемником, который вращается синхронно с кристаллом-анализатором с вдвое большей скоростью. В качестве приемников используют счетчик Гейгера, пропорциональный или сцинтилляционный счетчики. Последний состоит из кристаллофосфора – иодида калия, активированного таллием, – преобразующего рентгеновское излучение в видимое. Свет в свою очередь преобразуется в электрические импульсы, которые затем усиливаются и фиксируются регистрирующим прибором-самописцем. На бумажной ленте самописца вычерчиваются кривые, высота которых характеризует интенсивность излучения, а положение по отношению к оси абсцисс – длинам волн – дает возможность идентифицировать качественный состав пробы.

В настоящее время существуют полностью автоматизированные приборы для рентгенофлуоресцентного анализа, которые в сочетании с ЭВМ, выдающей статистически обработанные результаты, делают выполнение анализа экспрессным и достаточно точным.

Рентгенофлуоресцентный метод позволяет анализировать пробы с содержанием отдельных элементов (начиная от элемента с атомной массой 13) от десятитысячных долей процента до десятков процентов. Как и другие физические методы, этот метод является относительным, т. е. анализ выполняется посредством эталонов известного химического состава. Можно анализировать пробы различного агрегатного состояния – твердые, жидкые и газообразные. При анализе твердых материалов из них готовят таблетки, которые затем подвергают действию излучения рентгеновской трубки.

Некоторым недостатком метода является требование полной однородности поверхностей эталонной и анализируемой таблеток, что нередко достигается с большим трудом.

14.5. Радиоактивационный метод анализа

Радиоактивационный анализ – физический метод анализа, который возник и развился после открытия атомной энергии и создания атомных реакторов. Он основан на измерении радиоактивного излучения элементов. Анализ по радиоактивности был известен и ранее. Так, измеряя естественную радиоактивность урановых руд, определяли содержание в них урана. Аналогичный метод известен для определения калия по радиоактивному изотопу этого элемента. Активационный анализ отличается от этих методов тем, что в нем измеряют интенсивность излучения радиоизотопов элементов, образовавшихся вследствие бомбардировки анализируемой пробы потоком элементарных частиц. При такой бомбардировке происходят ядерные реакции и образуются радиоактивные изотопы элементов, входящих в состав анализируемой пробы

.Таблица 14.1

Пределы обнаружения элементов активационным анализом на тепловых нейтронах

Элементы	Масса – 1g г
Eu, Dy	Более 12
Mn, Co, Rh, Ag, In, Sm, Ho, Lu, Re, Ir, Au, Na, Se, V, Cu, Ga, As, Br, Kr, Pd, Sb, I, La	11–12
Pr, Tb, Tm, Yb, W, Hg, Th, Zn, Ge, Se, Rb, Sr, Y, Nb, Cd, Cs, Gd, Er, Hf, Ta, Os, U, Al, Cl, Ar, K, Cr, P, Ni, Mo, Ru, Sn, Fe, Xe, Ba, Ce, Nd, Pt, Te	10–11 9–10 8–9
Mg, Si, Ca, Ti, Bi	7–8
S, Fe, Zr	6–7
Pb	6

Активационный метод анализа характеризуется низким пределом обнаружения, табл. 14.1, и в этом заключается его основное преимущество по сравнению с другими методами анализа.

Из таблицы видно, что более чем для 50 элементов предел обнаружения ниже 10^{-9} г.

Периоды полураспада и энергии излучения образовавшихся радиоактивных изотопов различны для отдельных элементов, в связи с чем можно достигнуть значительной специфичности определения. В одной навеске анализируемого материала можно определить большое число примесных элементов. Наконец, достоинством метода является то, что нет необходимости в количественном выделении следов элементов – применение эталонов позволяет получить правильный результат даже в случае потери некоторой части определяемого элемента.

К недостаткам метода следует отнести необходимость применения сложной и дорогой аппаратуры; кроме того, должна быть обеспечена защита исполнителей анализа от радиоактивных излучений.



В активационном анализе можно использовать для облучения пробы разнообразные элементарные частицы – нейтроны, протоны, α -частицы, а также γ -излучение. Чаще всего применяют облучение нейtronами. Этот раздел активационного анализа называют нейтронным анализом. Обычно используют поток медленных тепловых нейтронов.

Источниками нейтронов могут служить ядерные реакторы, в которых происходит управляемая цепная реакция деления ядер урана. Известны нейтронные генераторы, в которых для получения нейтронов используют реакции взаимодействия дейтерия с тритием, а также другие устройства.

Образовавшиеся в результате облучения пробы потоком нейтронов радиоактивные изотопы элементов претерпевают радиоактивный распад. Главными типами такого распада являются следующие.

1. α -распад характерен для наиболее тяжелых элементов. Вследствие такого распада заряд ядра уменьшается на две единицы, а масса – на четыре единицы.

2. β -распад, при котором массовое число элемента сохраняется, но заряд ядра изменяется на единицу – в большую сторону при испускании ядром электронов и в меньшую – при излучении позитронов. Излучение имеет непрерывный энергетический спектр.

После α - или β -распада образовавшееся в результате распада ядро нередко находится в возбужденном состоянии. Переход таких ядер из возбужденного состояния в основное обычно сопровождается γ -излучением. Излучение ядер имеет дискретный характер с очень узкой шириной линий. Такое излучение в принципе может служить для однозначной идентификации радиоизотопов.

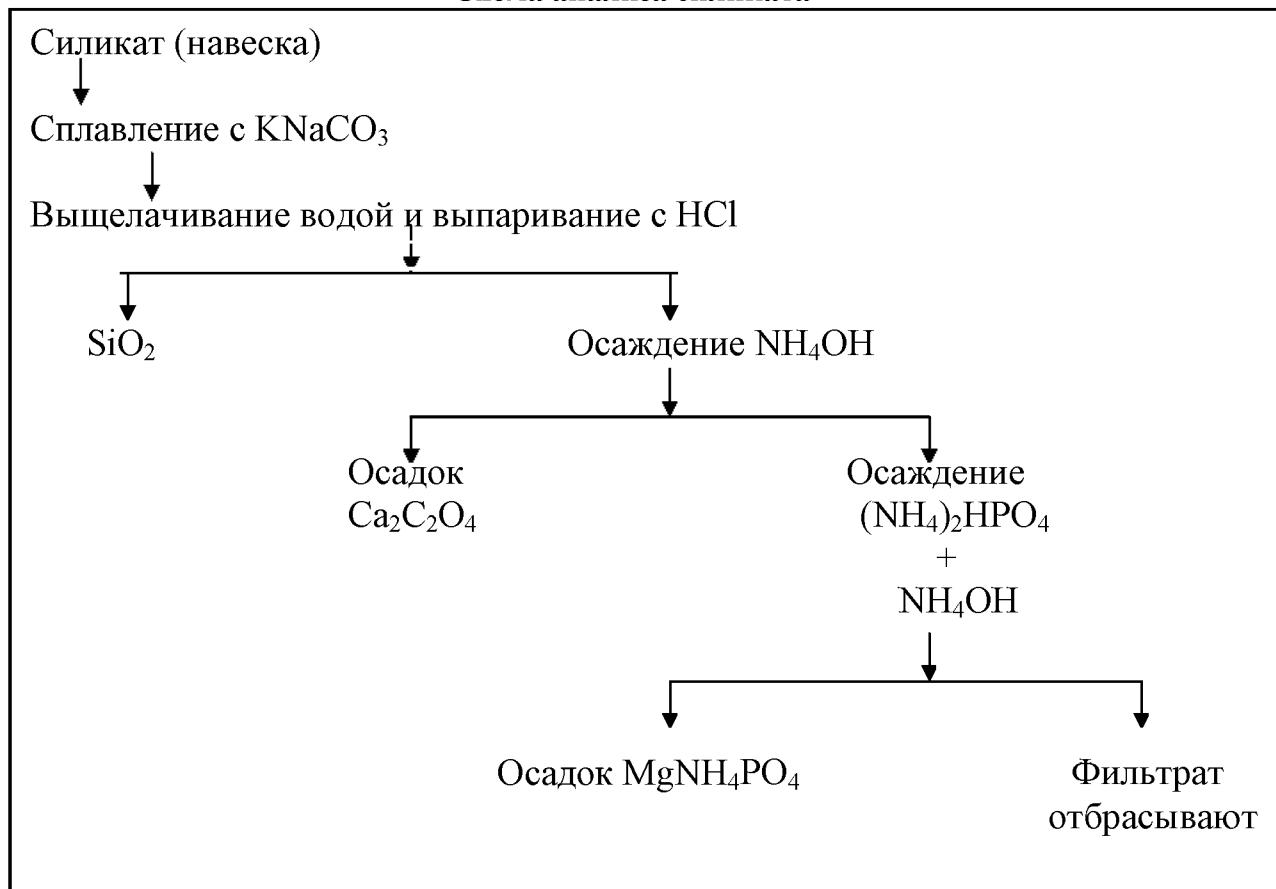
14.6. Выбор схемы и метода анализа

Для выбора схемы и метода анализа необходимо знать количественный и полуколичественный состав анализируемого вещества. Аналитик должен знать, с чем он имеет дело, потому что в зависимости от состава анализируемого вещества выбирают метод анализа. Перед проведением анализа необходимо составить схему анализа, из которой будет видно, какие методы можно применить для переведения анализируемого вещества в раствор, какие методы необходимо применять для разделения определяемых компонентов и в какой мере присутствующие компоненты будут мешать разделению, насколько возможно предупредить мешающее действие присутствующих веществ при определении тех или других компонентов. При анализе силикатов, горных пород, минералов, а часто и руд необходимо, как правило, определять практически все компоненты, хотя в некоторых случаях может быть поставлена и более узкая задача. Например, при изучении какого-либо рудного месторождения необязательно проводить полный анализ всех проб. Для этого достаточно выполнить полный анализ некоторого числа проб, но определение основного рудного компонента (например, железа или марганца при анализе

железных или марганцевых руд) является обязательным для большого числа проб. Ход полного анализа, как правило, отличается от хода анализа при определении одного или нескольких компонентов. При анализе металлов очень редко аналитику приходится определять содержание основного компонента, обычно необходимо определять содержание примесей. Последние в сильной мере влияют на качество металла. Так, при анализе сталей очень редко определяют содержание железа, но всегда для установления марки стали определяют содержание углерода, серы, фосфора, кремния, марганца, легирующих и некоторых других компонентов, которые и определяют качество стали. Это часто относится и к анализу веществ высокой чистоты. Однако подход к определению примесей при анализе сталей и металлов особой чистоты должен быть разным.

Методы переведения пробы в раствор или методы разложения пробы полностью зависят от состава анализируемого вещества. В общем можно отметить, что при анализе силикатов, горных пород, минералов, как правило, для разложения проб проводят щелочное сплавление, реже – спекание с карбонатом кальция, кислотное разложение в смеси кислот. При анализе металлов и сплавов проводят, как правило, кислотное разложение, иногда применяют другие методы разложения пробы. Например, при анализе алюминия пробу растворяют в растворе щелочи. Могут быть предложены и другие способы переведения пробы в раствор. В качестве примера выбора схемы анализа приведем схему анализа силиката.

Схема анализа силиката



Однако в зависимости от содержания различных компонентов в схеме должно предусматриваться влияние этих компонентов и их поведение в процессе анализа по такой схеме. Так, если в силикate присутствуют бор, фтор и марганец, то без изменения эта схема не может быть принята, потому что могут быть следующие отклонения: 1) при выпаривании с хлороводородной кислотой будут заметны потери кремния и бора; 2) бор частично будет осаждаться вместе с кремневой кислотой, а затем улетучится при обработке осадка кремневой кислоты фтороводородной кислотой; 3) часть фтора может остаться в растворе и будет препятствовать осаждению алюминия и железа при действии водного раствора аммиака; 4) некоторая часть бора осаждет вместе с полуторными гидроксидами; 5) без прибавления окислителя не весь марганец выпадает вместе с полуторными гидроксидами при осаждении водным раствором аммиака, затем он частично осаждается в виде оксалата совместно с оксалатом кальция; 6) при осаждении магния фосфатом осаждет также и фосфат марганца.

Таким образом, представленная схема анализа не всегда может быть применена, и только зная качественный и примерный количественный состав, можно составить схему анализа с учетом влияния всех присутствующих компонентов, содержащихся в анализируемой пробе.

Выбор метода определения также зависит от содержания определяемого компонента и от присутствия других веществ. Так, при определении десятых долей углерода в металлах в присутствии тысячных и даже нескольких сотых долей процента серы можно вести определение без учета серы. Если же содержание серы превышает 0,04 %, то необходимо учитывать и устранять влияние серы.

Контрольные вопросы и упражнения

1. На чем основаны физические методы анализа?
2. В чем состоит преимущество физических методов анализа перед химическими и физико-химическими методами?
3. Какова природа аналитического сигнала в спектральном анализе?
4. Какие аналитические задачи можно решить с помощью методов спектрального анализа?
5. Как классифицируются тела по магнитным свойствам?
6. Что такая удельная намагниченность?
7. На чем основаны метод статической магнитной восприимчивости?
8. Что такое парамагнитный резолакс?
9. Для каких целей можно использовать метод ЭПР?
10. В чем суть метода ИК-спектроскопии?
11. Какой тип колебаний в ИК-спектре сложных молекул можно использовать для аналитической цели?
12. На чем основаны количественные измерения в ИК-спектроскопии?
13. Что такое метод микрозонда в рентгеноспектральном анализе?

14. Какова природа аналитического сигнала в рентгенофлуоресцентном анализе?
15. Как осуществляется качественный анализ пробы в рентгенофлуоресцентном методе анализа?
16. В чем отличие активационного анализа от других методов по радиоактивности?
17. Какое главное достоинство активационного метода?
18. Что такое нейтронный анализ?
19. Как используется предварительная информация о составе пробы перед выбором метода и схемы анализа?
20. Зачем нужно составлять схему анализа пробы?