

В. В. Фролов

ХИМИЯ

*издание третье,
переработанное и дополненное*

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов
машиностроительных специальностей
высших учебных заведений



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА», 1986

ББК 24
Ф91
УДК 541

Рецензент: д-р хим. наук, проф. А. Н. Харин
(Таганрогский радиотехнический институт)

Фролов В. В.

Ф91 Химия: Учеб. пособие для машиностроит. спец. вузов. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1986. — 543 с., ил.

В пер. 1 р. 40 к.

В пособии изложены основные сведения о строении атомов, молекул и химической связи, о строении твердого тела. Рассмотрены вопросы кинетики и элементы химической термодинамики, а также элементы электрохимии. Накопленный теоретический материал использован для подробного рассмотрения общих свойств металлов и металлов отдельных групп, применяемых в машиностроении, а также для полупроводниковых и органических материалов — полимеров. В заключение рассматриваются вопросы коррозии и защиты от нее материалов.

В 3-м издании (2-е вышло в 1979 г.) несколько изменена последовательность изложения и введены некоторые новые данные.

Ф $\frac{180200000-090}{001(01)-86}$ 93—86

ББК 24

54

© Издательство «Высшая школа», 1979

© Издательство «Высшая школа», 1986, с изменениями

ПРЕДИСЛОВИЕ

В современном машиностроении применяются разнообразные металлические и неметаллические материалы со специальными свойствами для создания высокопроизводительных машин, агрегатов и конструкций, обладающих высокой точностью, надежностью и долговечностью в различных условиях эксплуатации. Существенно прогрессирует и машиностроительная технология, так как разрабатываются и широко внедряются новые высокопроизводительные методы обработки материалов, в том числе связанные со сложными физико-химическими превращениями. Поэтому современный инженер-машиностроитель должен обладать достаточно широкой химической подготовкой.

Курс химии для машиностроителей должен дать теоретическую базу, позволяющую студенту ориентироваться в частных вопросах, возникающих в процессе подготовки по специальным дисциплинам, или в своей практической работе.

В данной книге курс химии излагается с учетом специфики машиностроительного вуза и иллюстрируется примерами, взятыми из практики инженера-машиностроителя. Общий объем курса химии соответствует программе по химии, утвержденной в 1980 г. для инженерно-технических (нехимических) специальностей.

Для рассмотрения необходимого объема теоретических вопросов в небольшом (120 часов) курсе химии, читаемом на первых годах обучения (при отсутствии вступительных экзаменов по химии), потребовалось более широко использовать математический аппарат, так как это является необходимым условием краткости и логичности изложения. В данном учебном пособии также используется химическая термодинамика для рассмотрения гомогенных и гетерогенных равновесий и для оценки возможного направления процессов. Хотя вопросы строения атома и учение о химической связи изложены без квантово-механических расчетов, весь материал книги основан на современных представлениях о веществе. Кроме того, этот материал будет дополняться в курсе физики, который эти проблемы по учебному плану рассматривает позднее.

По всем разделам курса приведены примеры для решения и контрольные вопросы, что необходимо для развития навыков самостоятельной работы у студентов. Приведен краткий справочный материал. По сравнению с предыдущими изданиями материал книги изменен, так как за истекшее время произошли существенные изменения в науке и технике, а также в системе подготовки инженеров для различных отраслей техники, в том числе в машино- и приборостроении.

В частности, в этом издании частично изменена последовательность глав и окислительно-восстановительные процессы рассмат-

риваются раньше, чем общие свойства металлов. Кроме того, в текст внесены дополнения — понятие о жидких кристаллах, органические полупроводники и т. д. Использование книги в учебном процессе, обсуждение ее на читательской конференции, а также отзывы и замечания отдельных лиц и кафедр, полученные автором после второго издания, оказали существенную помощь в работе над книгой. Автор выражает за это свою благодарность и надеется, что данное учебное пособие будет и дальше способствовать подготовке инженеров по химии в машиностроительных вузах.

Автор заранее благодарен за все замечания и пожелания, которые возникнут после третьего издания книги.

Автор

Глава первая

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ И ПОНЯТИЯ ХИМИИ

1.1. ВВЕДЕНИЕ

Химия — наука о веществах и их превращениях, сопровождающихся изменением их химических и физических свойств.

Процессы изменения вещества связаны с внешними физическими условиями, в которых они протекают (температура, давление, концентрация и т. д.), и сопровождаются выделением или поглощением энергии. Изменяя эти условия, затрачивая энергию на проведение химических процессов или отводя ее (получение энергии за счет химических реакций), мы можем регулировать процессы химического изменения веществ, а следовательно, состав и свойства получаемых продуктов.

Подавляющее большинство природных веществ должно подвергнуться химической переработке, прежде чем стать продуктами потребления человеческого общества. Получение металлов из природных соединений (руд), переработка каменного угля, нефти, древесины, природного газа, горных пород с целью получения стекла, керамики, цемента и, наконец, производство громадного количества синтетических материалов из полупродуктов — все это сложнейшие химические процессы.

Развитие различных отраслей химической науки и совершенствование процессов с целью более полного и комплексного использования природных ресурсов ведет к прогрессу производительных сил в нашем социалистическом обществе. Современное производство немислимо без развития химической науки и химической технологии.

К. Маркс предвидел, что с развитием химии будет возрастать ее роль в общественном производстве, так как именно химия поможет заменить механические операции химическими взаимодействиями.

Особенно сильно возросла роль химии в современной технике, оперирующей энергиями огромной мощности, бóльшая часть которых получается за счет энергии химических реакций окисления топлива или за счет энергии ядерных превращений. Современная техника характеризуется высокой энергонапряженностью, в связи с чем основной задачей конструкторов и технологов становится снижение массы машины, приходящейся на единицу получаемой или потребляемой мощности (кг/кВт). Для решения этой задачи необходим очень широкий ассортимент конструкционных материалов, обладающих достаточной удельной прочностью*.

* Удельной прочностью называется отношение временного сопротивления на разрыв (σ_b) к плотности металла. Удельная прочность сильно зависит от температуры.

Поскольку современные машины работают в условиях высоких температур (узлы двигателей), высоких давлений или, наоборот, вакуума, а иногда в сильно агрессивных средах, современный инженер-механик обязан знать физико-химические свойства конструкционных материалов, их предельные возможности для любых конкретных условий эксплуатации.

Партия и правительство предусматривают в основных направлениях экономического и социального развития СССР обеспечение дальнейшего роста благосостояния советских людей на основе устойчивого, поступательного развития народного хозяйства, ускорения научно-технического прогресса и перевода экономики на интенсивный путь развития, более рационального использования производственного потенциала страны, всемерной экономии ресурсов и улучшения качества работы.

Решение этой задачи предусматривает интенсификацию научно-технического прогресса, создание новых и модернизацию существующих производств, разработку новых более эффективных материалов и методов их обработки, обеспечивающих высокое качество продукции при значительной экономии материалов.

В результате научно-технического прогресса в последние десятилетия существенно изменились методы машиностроительной и приборостроительной технологии. Если раньше доминировали методы холодной обработки металлов резанием, то сейчас внедряются в практику химические и электрохимические процессы, применимые к металлическим материалам любой прочности и любой твердости. Электрохимической обработкой достигаются высокая точность изделий и высокая чистота поверхности (электрохимическое полирование).

Формообразование деталей достигается процессами пластической деформации (прокатка, экструзия-выдавливание, штамповка и т. д.). Широкое развитие получила обработка не только монолитных металлов, но и порошков из них, позволяющих получать сложные изделия методом прессования.

Соединение деталей и узлов машин методом клепки давно ушло в историю и заменено сваркой или пайкой — сложными физико-химическими процессами с привлечением высококонцентрированных источников энергии (электрический дуговой разряд, электронный луч, лазеры и др.). В машиностроении применяется также склеивание синтетическими теплоустойчивыми полимерными клеями.

Сильно изменились и классические методы обработки металлов, такие, как литье,ковка, штамповка и прокат. Так, например, отливку деталей машин и приборов из тугоплавких металлов, обладающих при температурах плавления очень высокой химической активностью (W, Mo, Ta, Re), ведут в вакууме, удерживая металл в магнитном поле (вместо печей и огнеупоров, которые в данном случае уже неприменимы). Сложный и трудоемкий процесс изготовления литейных форм сейчас заменяется отливкой по выплавляемым восковым моделям, на которые наносятся слои кварцевого песка, соединенного в плотную массу гидролизующимся эфиром

ортокремниевой кислоты, или по испаряющимся моделям, изготовленным из пенополистирола. Высокая точность выполнения формы сокращает время дальнейшей обработки изделий, снижает расход металла.

Методы обработки металлов резанием также трансформировались — стали более высокопроизводительными благодаря применению новых режущих инструментов, изготовленных из синтетических алмазов, карбидов вольфрама или титана, карбидов или нитридов других элементов, полученных химическим путем (эльбор, боразон).

Особенно широко применяются физико-химические процессы обработки металлов и других материалов в приборостроении для создания миниатюрных и микроминиатюрных схем, которые другими методами и не могут быть изготовлены.

В современной технике широко применяются металлические композитные материалы, не проходящие в процессе изготовления через жидкую фазу (процесс плавления). В качестве конструктивных материалов теперь используются и неметаллы — синтетический графит (более прочный при высоких температурах, чем металл), керамика на базе корунда (Al_2O_3) или кварца (SiO_2) (также обладающая повышенной работоспособностью при высоких температурах), синтетические полимерные материалы на основе органических, элементоорганических и неорганических соединений, а также стекла и ситаллы.

Широкое применение химии в машино- и приборостроении стало возможным только при общем высоком уровне химизации народного хозяйства СССР. В. И. Ленин еще в 1918 г. в работе «Очередные задачи Советской власти» писал: «Подъем производительности труда требует, прежде всего, обеспечения материальной основы крупной индустрии: развитие производства топлива, железа, машиностроения, химической промышленности... Разработка этих естественных богатств приемами новейшей техники даст основу невиданного прогресса производительных сил»*.

Мощная химическая промышленность СССР — это детище Советской власти, она создана после Великой Октябрьской социалистической революции. Рост химической промышленности нельзя рассматривать изолированно от общего развития народного хозяйства СССР, так как без развития энергетики, общего машиностроения и, в частности, химического машиностроения, без роста добычи угля, нефти, природного газа и других видов природных продуктов химическая промышленность не смогла бы развиваться такими темпами. Ее прогресс отражает общее гармоническое развитие народного хозяйства СССР, закладывающего материально-техническую базу коммунистического общества.

Одной из важнейших задач современной химии является охрана окружающей среды. Рост и развитие промышленного и сельскохозяйственного производств сильно влияют на окружающую среду.

* Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 36, с. 188.

Это выражается в истощении почв, загрязнении атмосферы и природных вод, уменьшении площади зеленых массивов, регулирующих содержание кислорода в атмосфере и сохраняющих реки, а также в сокращении отдельных видов растительного и животного мира. В этой связи перед химией стоит задача создания новых «безотходных» технологических процессов, осуществляемых по замкнутому циклу. Эта задача предусматривается в планах развития народного хозяйства СССР. Осуществление технологических процессов, полностью использующих природные богатства и не дающих вредных отходов производства, загрязняющих окружающую среду, возможно только при широком использовании физико-химических, химических и биологических процессов.

1.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Как известно, весь окружающий нас мир материален. По определению В. И. Ленина, материя — «объективная реальность, существующая независимо от нашего сознания и отображаемая им»*. Материя непрерывно изменяется, находится в движении, что отражается в самых разнообразных процессах действительности. «В мире нет ничего, кроме движущейся материи, и движущаяся материя не может двигаться иначе, как в пространстве и во времени»**.

Обычно под общим понятием материи объединяют два начала — вещество и энергию. Таким образом, вещество есть одна из форм существования материи. При определенных условиях не исключена возможность взаимных переходов вещества и энергии (ядерные процессы, аннигиляция элементарных частиц и т. д.).

Вещество достаточно полно определяется тремя признаками: 1) занимает часть пространства, 2) обладает массой покоя, 3) построено из элементарных частиц за счет сил притяжения и отталкивания. Взаимное притяжение и отталкивание элементарных частиц, составляющих данное физическое тело, определяет состояние веществ. Так, например, поваренная соль NaCl существует как вещество с определенной кристаллической структурой, поскольку между ионами Na^+ и Cl^- действуют силы электростатического притяжения (силы Кулона $F_Q = \frac{e_1 e_2}{e r^2}$) и силы отталкивания, возникающие в результате сильного сжатия за счет деформации электронных оболочек ионов (силы Борна $F_B = \frac{a}{r^{m+1}}$). Зная уравнения действующих сил, можно определить значение энергии, создаваемой этими силами, в зависимости от расстояния между частицами, построить график изменения энергии сил притяжения и сил отталкивания, а также найти результирующую энергию системы. Энергия притяжения

* Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 18, с. 276.

** Там же, с. 181.

$$U_Q = -e_1 e_2 \frac{1}{r}. \quad (1.1)$$

Энергия отталкивания

$$U_H = \frac{a}{m} \frac{1}{r^m}, \quad (1.2)$$

где e_1, e_2 — заряды ионов; r — расстояние между центрами зарядов; ε — диэлектрическая постоянная ($\varepsilon = 1$); a и m — постоянные величины (m зависит от системы кристалла).

На рис. 1 показана зависимость энергии одной связи в кристалле от расстояния между частицами без учета влияния окружающих частиц. Резко выраженный минимум на кривой 3 соответствует энергии связи между ионами Na^+ и Cl^- (U_0), а его абсцисса — равносному расстоянию между ионами (r_0). Эта форма кривой является весьма характерной и ее называют *потенциальной ямой*, так как действительно любое изменение r_0 в сторону его увеличения (растяжение) или в сторону его уменьшения (сжатие) связано с затратой энергии. В качестве иллюстрации выбран, конечно, наиболее простой пример взаимодействия частиц в веществе, но характер кривой изменения энергии связи в зависимости от расстояния между частицами сохраняется и в случае значительно более сложных взаимодействий между ними.

Вещество состоит из отдельных мельчайших частиц — молекул, атомов и ионов. Эти частицы обладают определенным внутренним строением. Молекулы сложных веществ состоят из разных атомов, вступивших между собой в химическое взаимодействие. Сложных веществ, состав которых может быть упрощен в результате химических операций, в мире очень много: только органических соединений известно более двух миллионов. Молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов, также взаимодействующих между собой. Многие простые вещества имеют, однако, атомное строение (инертные газы, металлы), т. е. состоят не из молекул, а из атомов.

Атом представляет собой сложную систему из отрицательно заряженных электронов и положительно заряженного ядра. Ядро, в свою очередь, состоит из элементарных частиц, в определенных условиях переходящих друг в друга (например, ${}^1_0n \rightleftharpoons {}^1_1p + {}^0_{-1}e$). Строение атома и атомного ядра еще не до конца изучено современной физикой.

Строение атома обуславливает его химические свойства. Вступив во взаимодействие с атомами другого простого вещества, атом

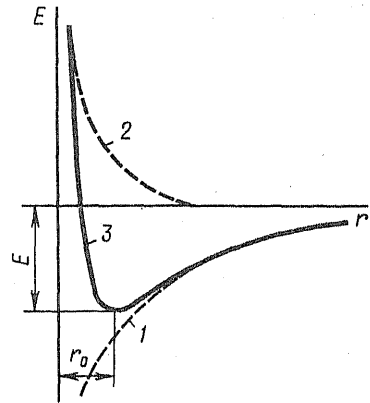


Рис. 1. Потенциальная яма — результирующая энергия связи двух элементарных частиц (ионов) в зависимости от расстояния между ними:

1 — энергия сил притяжения (Кулон); 2 — энергия сил отталкивания (Борн); 3 — суммарная энергия

нарушает свое стабильное строение и утрачивает химические свойства исходного простого вещества, образуя с другими атомами молекулы нового химического вещества с новым комплексом химических и физических свойств. В этом и заключается сущность химических реакций.

При образовании молекул простого вещества из одинаковых атомов не происходит принципиального изменения химических свойств, а изменяется лишь активность или способность вступать в химические реакции. Например, молекулярный азот N_2 вступает в химические реакции с большим трудом, чем атомарный, но его химические свойства такие же, как у атомарного азота.

Физические свойства веществ определяются их внутренним строением, характером связей, возникших между атомами, и их пространственным расположением. Одни и те же атомы, расположенные в разном геометрическом порядке (кристаллы) или соединившиеся в молекулы различного состава, образуют простые вещества с различными физическими свойствами при почти одинаковых химических свойствах. Это явление называется *аллотропией*.

Примером аллотропии является способность атомов углерода образовывать кристаллы алмаза, графита и нитевидные кристаллы карбина. Эти три модификации одного и того же вещества обладают разной кристаллической структурой и физическими свойствами за счет различия связей между атомами углерода. Другой пример аллотропии — кислород O_2 и озон O_3 , различие в физических свойствах которых объясняется разным числом атомов кислорода в молекуле и соединяющими их связями.

В определенных условиях одна аллотропная модификация данного простого вещества может переходить в другую.

Так как химические свойства разных аллотропных модификаций простых веществ очень близки между собой, то можно определить понятие химического элемента: *химическим элементом называется вид атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра, равным порядковому номеру в периодической системе элементов Д. И. Менделеева*. Абстрагируясь таким образом от физических свойств аллотропных модификаций простых веществ, мы облегчаем себе задачу и рассматриваем только 107 элементов периодической системы Д. И. Менделеева, в то время как простых веществ известно около 250. Процессы, происходящие в веществах при воздействии на них внешних условий, в зависимости от степени изменчивости вещества можно разделить на несколько видов.

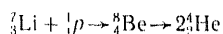
Физические процессы (плавление, нагрев, испарение), изменяя физические свойства вещества, не изменяют строения атомов и молекул, из которых состоит данное вещество, и не приводят к изменению химических свойств*.

* Накопление большого количества энергии в веществе может привести к переходу его в плазменное состояние, т. е. вызвать в нем процессы диссоциации молекул и ионизации атомов и молекул (H^0 , H^+ , H_2^+ — водородная плазма), что создает большую концентрацию электронов. Если в плазменном состоянии вещество не вступало в какие-либо химические процессы, то при отводе накопленной энергии (охлаждение) вещество плазмобразователя остается без изменений.

Химические процессы изменяют строение атомов и молекул, из которых состоит данное вещество (или вещества), и в результате получают новые вещества с новыми химическими и физическими свойствами. Химические процессы (или реакции) происходят с выделением или поглощением энергии, и вещества реагируют между собой в определенных массовых отношениях.

Физико-химические процессы (например, растворение) являются граничными между физическими и химическими процессами, но, как правило, не приводят к радикальному изменению химических свойств участвующих в них веществ.

Ядерные процессы связаны с перестройкой атомов, составляющих вещество, что влечет за собой изменение физических и химических свойств вещества. При этом изменяется порядковый номер этих атомов в периодической системе:



(верхний индекс перед символом элемента — массовое число, нижний индекс — величина заряда ядра).

1.3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

Закон сохранения материи. Закон сохранения материи, или закон сохранения масс и энергий, является основным законом естествознания. Он выполняется во всех природных явлениях и процессах, в том числе и в химических реакциях. Впервые он был сформулирован и экспериментально обоснован М. В. Ломоносовым в 1756—1759 гг.

В современном виде этот закон формулируют следующим образом: *в изолированной системе сумма масс и энергий постоянна.* Эта формулировка учитывает эквивалентность массы и энергии. Однако изменение энергии в химических реакциях настолько относительно мало, что можно для этого случая общий закон сохранения материи рассматривать в двух аспектах: 1) *в изолированной системе сумма масс есть величина постоянная;* 2) *в изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна.*

Для ядерных процессов такое разделение не правомерно, так как в них выделение энергии обычно очень велико и может вызвать изменение величины массы системы. Более того, устойчивость ядер определяется дефектом массы, эквивалентно определяющим энергию связи внутриядерных частиц (нуклонов). Связь между энергией и массой выражается уравнением Эйнштейна—Ферми:

$$\Delta E = \Delta m c^2, \quad (1.3)$$

где ΔE — энергия; Δm — дефект массы; c — скорость света.

На законе постоянства массы основаны изучение реакций между отдельными веществами и количественный химический анализ, без которого нельзя изучать состав сложных веществ и делать какие-либо выводы об отношении масс при химических реакциях.

Закон постоянства состава. Закон постоянства состава впервые сформулирован Прустом (Франция, 1801 — 1808): *всякое химически индивидуальное вещество имеет всегда один и тот же количественный состав независимо от способа его получения.*

Критерием чистоты исследуемого вещества являются его физические свойства — температура кипения, плавления, плотность, строение кристалла. Закон постоянства состава полностью выполняется для газообразных и жидких веществ, но многие кристаллические вещества сохраняют свою структуру при переменном (в некоторых пределах) составе. Так, например, диоксид титана TiO_2 (рутил) сохраняет свою кристаллическую структуру, даже если его состав соответствует формуле $\text{TiO}_{1,9}$. Пределы колебания состава при сохранении кристаллической структуры называют *широтой области гомогенности.*

Закон эквивалентов. В результате работ Рихтера, Дальтона и Волластона (1804—1814) были установлены так называемые соединительные веса или эквиваленты, пропорционально которым должны быть взяты массы реагирующих между собой веществ. Закон эквивалентов формулируется следующим образом: *все вещества реагируют в эквивалентных отношениях.*

Принято следующее определение химического эквивалента: *количество единиц атомной или молекулярной массы данного вещества, равноценное в химических реакциях восьми единицам кислорода или приблизительно одной единице водорода (1,0079), называется химическим эквивалентом.*

Для определения эквивалента достаточно знать только состав соединения данного элемента с кислородом или водородом. Также можно рассматривать эквивалент как массу данного вещества, соответствующую одному отданному или принятому электрону.

Английский физик Стони (1870), изучая электролиз, нашел величину заряда, выделяющего при электролизе количество граммов вещества, равное его химическому эквиваленту, и назвал его фарадеем F :

$$1F = 96\,500 \text{ Кл/моль (точнее } 96\,484 \text{ Кл/моль} \cdot e).$$

Сейчас известно, что один фарадей F равен постоянной Авогадро N_A , умноженной на заряд электрона:

$$F = N_A e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 9,6484 \cdot 10^4 = 96\,484 \text{ Кл/моль.}$$

Таким образом, химический эквивалент можно определить как массу вещества (g), соответствующую заряду моля электронов (F). Это соотношение будет весьма удобно для расчета электрохимических процессов (гальваностегия, гальванопластика, электрохимическая обработка металлов).

Химический эквивалент вычисляют по уравнению

$$g = \frac{A}{n} = \frac{M}{n}, \quad (1.4)$$

где A — атомная масса; n — валентность в данном соединении; M — молекулярная масса, и в этом случае n будет равно основности или кислотности соединения.

Закон кратных отношений. Этот закон сформулирован Дальтоном (1808): *если два вещества образуют между собой несколько соединений, то количества одного из них, отнесенные к одному и тому же количеству другого, относятся как небольшие целые числа.* Он в свое время сыграл чрезвычайно важную роль в установлении системы относительных атомных весов и понятия валентности. Поясним содержание закона на примере анализа двух соединений меди с кислородом — красного и черного оксидов меди (куприта и тенорита) (табл. 1.1).

Если принять содержание меди за 100 единиц (табл. 1.1), то количества кислорода, присоединившиеся в этих оксидах к одному и тому же количеству меди, относятся между собой как 1:2.

Таблица 1.1. Количественный состав оксидов меди

Соединение	Состав, % (мас.)		Пересчитанный состав	
	медь	кислород	медь	кислород
Куприт	88,8	11,2	100	12,5
Тенорит	80,0	20,0	100	25,0

Определим эквиваленты меди в обоих соединениях:

$$\frac{100-12,5}{\mathcal{E}_1-8} \left| \mathcal{E}_1 = 64 \quad \text{и} \quad \frac{100-25}{\mathcal{E}_2-8} \right| \mathcal{E}_2 = 32.$$

Находим из уравнения (1.4) валентности меди в обоих случаях, зная, что атомная масса меди ~ 64 :

$$n_1 = \frac{64}{64} = 1 \text{ (Cu}_2\text{O)} \quad \text{и} \quad n_2 = \frac{64}{32} = 2 \text{ (CuO)}.$$

Отсюда получаем следствие: *химический эквивалент не является постоянной величиной для элементов, проявляющих переменную степень окисления.*

Вычисления атомных масс и массы атомов и молекул. Определение атомных масс через значения эквивалентов для твердых тел раньше осуществлялось с помощью закона Дюлонга и Пти (1819): *произведение удельной теплоемкости на величину атомной массы есть величина постоянная (равная приблизительно двадцати пяти):*

$$C = Ac \cong 25 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}, \quad (1.5)$$

где C — атомная теплоемкость; A — атомная масса; c — удельная теплоемкость.

Значение атомной теплоемкости для твердых тел может быть

вычислено по уравнению Планка и Эйнштейна для энергии линейного осциллятора, возбуждаемого квантами энергии:

$$C = 3\varphi\left(\frac{\theta}{T}\right),$$

где C — атомная теплоемкость; θ — характеристическая температура; T — температура; φ — функция Планка — Эйнштейна. Оно для комнатных температур теоретически равно $3R$ или $24,94$ Дж/(моль \cdot К). При известных значениях химического эквивалента и удельной теплоемкости можно определить валентность и атомную массу элемента, пользуясь законом Дюлонга — Пти. В самом деле, умножая значение химического эквивалента на удельную теплоемкость, получим

$$\left. \begin{array}{l} \text{для одновалентного элемента } (\mathcal{E} = A/1 = A) \\ \quad \mathcal{E}c = Ac \cong 25, \\ \text{для двухвалентного элемента } (\mathcal{E} = A/2) \\ \quad \mathcal{E}c = Ac/2 = 12,5, \\ \text{для трехвалентного элемента } (\mathcal{E} = A/3) \\ \quad \mathcal{E}c = Ac/3 \cong 8,3. \end{array} \right\} (1.6)$$

Сейчас атомные массы определяются масс-спектрографически, и закон Дюлонга и Пти имеет лишь историческое значение.

Закон простых объемных отношений: *при одинаковых физических условиях (p , T) объемы реагирующих газов и газообразных продуктов реакции относятся между собой как небольшие целые числа (коэффициенты химического уравнения)* (Гей-Люссак, 1805).

На этом законе основаны методы газового анализа, очень часто применяемого в промышленности (газоанализаторы Орса, Вюрца — Штролейна, ВТИ — Всесоюзного теплотехнического института).

Закон Авогадро (1811). Это один из основных законов естествознания: *в равных объемах любых газов при одинаковых физических условиях содержится одинаковое число частиц* (молекул или атомов, если простое вещество не образует молекул, как, например, He, Ar).

Этот закон применим также и для ионов и электронов ионизованных газов в том случае, если их концентрация не очень велика и воздействием внешних электрических и магнитных полей можно пренебречь.

Позднее (в середине 1850-х годов) Жераром получены следствия из закона Авогадро, на основании которых он предложил метод определения молекулярных масс независимо от химического состава молекул газообразных веществ.

Первое следствие: *1 моль любого газа имеет равный объем при одинаковых физических условиях.* Молярный объем газа при нормальных условиях ($T=273$ К; $p=1,013 \cdot 10^5$ Па)

$$v = 22\,414 \text{ см}^3/\text{моль} \cong 22,4 \text{ л/моль, или } 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Второе следствие: молекулярная масса газообразного вещества равна удвоенной плотности его по водороду (точнее 2,016 плотности). Это следствие из закона Авогадро выводится очень легко. Пусть мы имеем два одинаковых объема разных газов при одинаковых физических условиях. Массы их в данных объемах будут разными:

$$g_1 = m_1 n; \quad g_2 = m_2 n. \quad (1.7)$$

Здесь m_1 и m_2 — масса отдельной молекулы каждого газа, n — число молекул, одинаковое для обоих газов по закону Авогадро. Выразим объем газов через их массы и плотности ρ_1 и ρ_2 . Поскольку объемы обоих газов равны, то

$$v = \frac{m_1 n}{\rho_1} = \frac{m_2 n}{\rho_2}. \quad (1.8)$$

Заменим массы отдельных молекул (m_1 и m_2) их молекулярными массами (M_1 и M_2) и сократим n :

$$\frac{M_1}{\rho_1} = \frac{M_2}{\rho_2}. \quad (1.9)$$

В нашем примере один газ неизвестен (X), а другой газ — водород, для которого известны молекулярная масса и плотность. Отсюда получаем

$$M_X = M_{H_2} \frac{\rho_X}{\rho_{H_2}} = 2,016 D_{H_2}^X, \quad (1.10)$$

где $D_{H_2}^X$ — плотность газа X по водороду или отношение плотностей газов X и H_2 , которое можно определить простым физическим экспериментом.

Пропорциональность между массой отдельной молекулы и молекулярной массой подразумевалась, но коэффициент пропорциональности был определен французским ученым Перреном лишь в 1908—1910 гг. Перрен впервые определил массу молекулы кислорода и постоянную Авогадро:

$$\begin{aligned} \text{СИ} \quad N &= 6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}, \\ \text{СГС} \quad N &= 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Таким образом, постоянная Авогадро — это число частиц, имеющих собственное движение, в объеме $22,4 \text{ м}^3$ любого газа при нормальных условиях. Напомним, что это могут быть молекулы простого или сложного вещества или атомы простого вещества, если оно не образует молекул.

В настоящее время массу атома непосредственно определяют с большой точностью масс-спектрографически (Астон). Этот метод позволил открыть явление *изотопии*, т. е. наличие у одного химического элемента атомов с различной массой — *изотопов*.

За единицу атомной массы с 1961 г. (Международный съезд химиков в Монреале) принята $1/12$ часть массы атома углерода (изотоп ^{12}C), равная $1,660531 \cdot 10^{-27}$ кг.

Таким образом, *атомной массой* называется отношение массы данного атома к $1/12$ части массы атома $^{12}_6\text{C}$.

Ранее принимали за единицу атомной массы $1/16$ часть массы атома кислорода. Новая единица отличается от старой очень мало, и в практических расчетах по округленным атомным массам существенного различия не заметно.

Молекулярной массой называется отношение массы данной молекулы к $1/12$ части массы атома $^{12}_6\text{C}$. Молекулярная масса равна сумме атомных масс всех атомов, входящих в данную молекулу. Удобно оперировать физико-химической единицей массы — молем.

Моль — масса вещества, содержащая число частиц, равное постоянной Авогадро, имеющих собственное тепловое движение. С другой стороны, масса моля равна молекулярной или атомной массе вещества, выраженной в граммах. В СИ обычно рассматривают величину в тысячу раз больше моля — киломоль.

Все химические расчеты удобно вести в молях и только окончательный результат переводить в единицы массы, умножая число молей на соответствующую атомную или молекулярную массу (г/моль или кг/кмоль).

Зависимость объема газа от давления и температуры. Эта зависимость может быть описана уравнением состояния идеального газа (уравнением Клапейрона):

$$R = \frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2}. \quad (1.11)$$

Д. И. Менделеев предложил рассчитать это уравнение для одного моля газа, пользуясь общностью свойств различных газов.

Вычислим R — газовую постоянную для одного кмолья газа:

$$R = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2 \cdot 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}}{273,15 \text{ К}} = 8,313 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}),$$

или

$$R = 8,313 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})^*.$$

Таким образом, уравнение состояния для одного моля идеального газа

$$pV = RT. \quad (1.12)$$

Для произвольной массы газа, содержащей n молей, уравнение Клапейрона — Менделеева примет вид

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT, \quad (1.13)$$

где n — число молей газа, равное массе газа, деленной на молекулярную массу $n = m/M$.

* Употребительные значения газовой постоянной во внесистемных единицах: в тепловых единицах $R = 1,986 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; в произвольных единицах, удобных для расчетов, $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{ат}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Так как газовая постоянная, рассчитанная в любой системе единиц, одинакова для всех газов, то это уравнение можно применять и для любых газовых смесей, если только эти газы не реагируют между собой:

$$P_0 V_0 = \sum_{i=1}^k n_i RT, \quad (1.14)$$

где P_0 — общее давление газовой смеси; V_0 — общий объем газовой смеси $V_0 = \sum_{i=1}^k n_i v$ (где, в свою очередь, v — молярный объем в данных физических условиях); $\sum_{i=1}^k n_i$ — сумма всех молей компонентов данной смеси.

Общее давление P_0 по закону Дальтона равно сумме парциальных давлений:

$$P_0 = \sum_{i=1}^k p_i, \quad (1.15)$$

где p_i — парциальное давление; оно равно давлению данного компонента смеси, если бы ему одному был предоставлен весь объем смеси при данной температуре.

Для каждого компонента газовой смеси можно написать частное уравнение состояния:

$$p_i V_0 = n_i RT. \quad (1.16)$$

Разделив почленно уравнение (1.16) на уравнение (1.14) и сократив одинаковые члены, получим

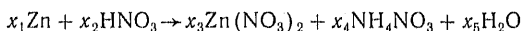
$$\frac{p_i}{P_0} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}, \text{ или } p_i = P_0 \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} = P_0 N_i. \quad (1.17)$$

Уравнение (1.17) дает возможность вычислять парциальное давление, а $N_i = n_i / \sum_{i=1}^k n_i$ — так называемая *молярная* или *мольная доля* — является одним из выражений концентрации.

Расчет коэффициентов уравнений химических реакций. Закон сохранения массы при химических реакциях является одновременно законом постоянства числа атомов всех элементов, вступающих в реакцию и в получающихся продуктах реакции. Если считать число атомов, вступающих в реакцию, со знаком минус (—), а число атомов в продуктах реакции со знаком плюс (+), то закон этот можно записать так:

$$-\sum n_{\text{нач}} + \sum n_{\text{кон}} = 0. \quad (1.18)$$

Рассмотрим пример расчета коэффициентов для уравнения химической реакции



Вещество	Взято	Получено
Zn	$-x_1$	$+x_3$
N	$-x_2$	$+2x_3 + 2x_4$
H	$-x_2$	$+4x_4 + 2x_5$
O	$-3x_2$	$+6x_3 + 3x_4 + x_5$
Σn	$-x_1 - 5x_2$	$+9x_3 + 9x_4 + 3x_5$

Записываем в таблицу коэффициенты для атомов отдельных элементов и суммарного числа атомов (Σn).

Записываем полученные результаты в виде системы линейных уравнений:

$$\text{Zn} \quad -x_1 + x_3 = 0, \text{ или } x_1 = x_3; \quad (\text{I})$$

$$\text{N} \quad -x_2 + 2x_3 + 2x_4, \text{ или } x_2 = 2x_3 + 2x_4; \quad (\text{II})$$

$$\text{H} \quad -x_2 + 4x_4 + 2x_5 = 0; \quad (\text{III})$$

$$\text{O} \quad -3x_2 + 6x_3 + 3x_4 + x_5 = 0; \quad (\text{IV})$$

$$\Sigma n \quad -x_1 - 5x_2 + 9x_3 + 9x_4 + 3x_5 = 0. \quad (\text{V})$$

Полученная система уравнений решается путем определения взаимной связи коэффициентов x_i . Решение этой системы возможно или алгебраически, принимая значение наименьшего коэффициента равным 1, или используя метод детерминантов.

В последнем случае решение можно провести с использованием вычислительной техники вплоть до выписывания уравнения реакции на дисплее со всеми коэффициентами.

В уравнении (I) $x_1 = x_3$ (вообще можно было заменить x_3 на x_1 сразу). Решив уравнение (II), $x_2 = 2x_3 + 2x_4$, полученные данные подставляем в уравнение (IV):

$$-6x_3 - 6x_4 + 6x_3 + 3x_4 + x_5 = 0, \text{ отсюда } x_5 = 3x_4.$$

Значение x_2 из уравнения (II) подставляем в уравнение (III):

$$-2x_3 - 2x_4 + 4x_4 + 2x_5 = 0$$

или

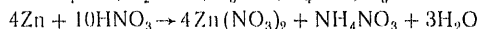
$$-2x_3 - 2x_4 + 4x_4 + 6x_4 = 0; \quad x_3 = 4x_4 = x_1.$$

Вычисляем x_2 :

$$x_2 = 2x_3 + 2x_4 = 8x_4 + 2x_4 = 10x_4.$$

Определяем коэффициенты, полагая, что $x_4 = 1$:

$$x_1 = 4; \quad x_2 = 10; \quad x_3 = 4; \quad x_4 = 1; \quad x_5 = 3$$



Этот метод расчета коэффициентов уравнений химических реакций, основанный на балансе числа атомов, является наиболее общим и пригодным для всех типов химических реакций (методическая разработка кафедры химии МВТУ им. Н. Э. Баумана).

Вопросы и задачи

1. Можно ли только по количественному составу, не зная молекулярной массы, определить формулу соединения?

Состав бензола и ацетилена одинаков: С — 92,3%; Н — 7,7%. Какова их простейшая формула?

Ответ. Нет; (СН)₂.

2. Состав вещества: N — 30,4%; O — 69,6%, а его молекулярная масса в газообразном состоянии 92. Определите формулу соединения азота с кислородом.

Ответ. N₂O₄.

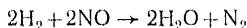
3. Определите эквивалент металла, если 0,1 г его вытесняют из кислоты 124,4 см³ Н₂ (при нормальных условиях). Какой это металл, если полученный ион имеет заряд 3+?

Ответ. Э = 9; Al.

4. Определите эквивалент металла, если ток силой 5 А в течении 10 мин выделяет на катоде 0,912 г этого металла. Какой это металл, если заряд его иона 2+?

Ответ. Ni.

5. Смешано 100 см³ Н₂ и 100 см³ NO при нормальных условиях. После химической реакции



газообразные продукты приведены опять к нормальным условиям. Каков полученный объем газа?

Ответ. 50 см³.

6. 100 см³ смеси CO и O₂ при нормальных условиях заставили вступить в реакцию. После реакции продукты промыли раствором щелочи и привели к нормальным условиям, получив при этом 25 см³ газа. Определите состав первоначальной газовой смеси.

Ответ. 50 см³ CO и 50 см³ O₂.

7. Определите плотность водорода, азота и кислорода на основании закона Авогадро при нормальных условиях $T = 273 \text{ K}$; $p = 10^5 \text{ Па}$.

Ответ. $\rho_{\text{H}_2} = 0,09 \text{ г/л}$; $\rho_{\text{N}_2} = 1,25 \text{ г/л}$; $\rho_{\text{O}_2} = 1,43 \text{ г/л}$.

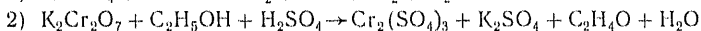
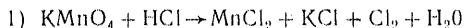
8. Определите среднюю молекулярную массу воздуха, считая его состав O₂ — 21% (об.) и N₂ — 79% (об.).

Ответ. $M = 28,84$.

9. Определите массу кислорода в баллоне вместимостью $2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ при $T = 300 \text{ K}$ и $p = 1,52 \cdot 10^7 \text{ Па}$.

Ответ. 3,98 кг.

10. Рассчитайте коэффициенты в уравнениях следующих реакций:



Глава вторая
ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
И СТРОЕНИЕ АТОМОВ

2.1. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Более ста лет тому назад (в 1869 г.) Д. И. Менделеев представил на рассмотрение Русского химического общества работу «Соотношение свойств с атомным весом элементов», содержащую первую формулировку открытого им периодического закона. К работе прилагалась и первая таблица, систематизирующая свойства химических элементов в зависимости от их атомного веса* (табл. 2.1).

Таблица 2.1

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ,

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

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

* В этом разделе употребляется термин «атомный вес», как это было принято в конце XIX — начале XX в., во времена Д. И. Менделеева.

Д. И. Менделеев формулировал открытый им закон следующим образом:

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

2. Сходственные по химическим отправлениям элементы представляют или близкие атомные веса (Pt, Ir, Os), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (подобно K, Rb, Cs).

3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса соответствует так называемой валентности их и, до некоторой степени, различию химического характера, что видно ясно в ряду Li, Be, B, C, N, O, F и повторяется в других рядах.

4. Распространеннейшие в природе простые тела имеют малый вес, а все элементы с малым атомным весом характеризуются резкостью свойств. Они суть типические элементы.

5. Величина атомного веса определяет характер элемента, как величина частицы определяет свойства сложного тела.

6. Должно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел, например, сходных с алюминием и кремнием элементов с атомным весом 65—75.

7. Величина атомного веса элементов иногда может быть исправлена, зная его аналогии. Так, атомный вес теллура должен быть не 128, а 123—126.

8. Некоторые аналогии элементов открываются по величине атомного веса их атомов».

В табл. 2.1. легко заметить пустые места для еще неоткрытых элементов, а многие атомные веса были в то время определены еще недостаточно точно.

В отличие от предшественников (Л. Майер, В. Одлинг, Д. Ньюленде) Д. И. Менделеев не только обобщал свойства уже изученных элементов, но оставлял места в своей таблице для еще неоткрытых элементов и заранее описывал их свойства, используя аналогии и различия в свойствах рядом расположенных элементов.

К концу XIX столетия периодический закон и система элементов получили признание во всем мире, особенно после открытия предсказанных Менделеевым элементов и очень близкого совпадения их свойств с описанными ранее: «экабор» (или скандий Sc) открыт в 1879 г. (Нильсен и Клеве); «экаалюминий» (или галлий Ga) открыт в 1875 г. (Лекок де Буабодран); «экасилиций» (или германий Ge) открыт в 1885 г. (Винклер).

Впоследствии, когда были открыты инертные газы (Рамзай, Релей, Траверс), Д. И. Менделеев определил их место в своей периодической системе, введя еще одну (нулевую) группу элементов, что не изменило ее логической стройности.

Таким образом, на первом этапе открытия и развития периодического закона Д. И. Менделеева его можно кратко сформулировать следующим образом: *свойства элементов и их химических соединений периодически зависят от величины атомного веса.*

Конец XIX и начало XX в. характеризуются новыми открытиями в физике и химии, изменившими взгляд на атом как на неиз-

няемую частицу. Однако эти открытия не опровергли периодического закона Д. И. Менделеева, а наоборот, подтвердили его и расширили область его применения.

Периодический закон стал основой для учения о строении сложных атомов, для проверки различных гипотез. Учение о строении сложных атомов со своей стороны явилось физической основой периодического закона и тем самым содействовало его развитию. Велико значение периодического закона для становления и развития ядерной физики и получения трансурановых элементов, из которых 101-й получил название менделевий в честь автора периодического закона [по предложению Сиборга и его сотрудников (США)].

Периодический закон Д. И. Менделеева обобщил и систематизировал все многообразие свойств химических элементов, их сходства и различия, сложность и изменчивость поведения их в химических реакциях; в настоящее время благодаря ему удастся проследить связь между химическими свойствами и внутренним строением атомов, молекул, ионов, кристаллов простых и сложных веществ.

Всем этим определяется огромное философское значение периодического закона Д. И. Менделеева, открытие которого Ф. Энгельс в своей работе «Диалектика природы» сравнивал с открытием Лавуазье, вычислившего орбиту еще неизвестной планеты Нептун.

2.2. ВАРИАНТЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И ПРИНЦИПЫ ИХ ПОСТРОЕНИЯ

Д. И. Менделеев до конца жизни работал над усовершенствованием периодической таблицы элементов, стремясь достичь наиболее ясного и полного выражения периодического закона. Он учитывал при этом уточнение атомных весов ранее известных элементов, открытие новых элементов и их соединений и новых соединений уже известных элементов.

Первый вариант периодической системы элементов (см. табл. 2.1) представлял собой так называемую «длиннопериодную» форму таблицы с периодами, содержащими 2, 8, 8, 18, 18 и 32 элемента (после открытия инертных газов), расположенными в одну строчку. Последний ее вариант, опубликованный Д. И. Менделеевым («Основы химии», 8-е изд., 1906), — так называемая «короткопериодная» форма (табл. 2.2).

Все варианты таблицы, созданные как при жизни Д. И. Менделеева, так и после его смерти, более или менее удачно отражают открытый Д. И. Менделеевым периодический закон.

В настоящее время более распространен «короткопериодный» вариант периодической системы, как наиболее компактный и удобный для пользования. Однако в этом варианте периоды — основа периодического закона — разбиваются на ряды, которые имеют лишь вспомогательное значение. Совмещение в одной группе элементов различного типа требует условных передвижек при размещении эле-

Периодическая система элементов по группам и рядамъ.

Рядъ.	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ:											
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	—	Водо-родъ. H 1,008	—	—	—	—	—	—	—			
2	Гелий He 4,0	Литій. Li 7,03	Берил-лія. Be 9,1	Боръ. B 11,0	Угле-родъ. C 12,0	Азотъ. N 14,01	Кисло-родъ. O 16,00	Фторъ. F 19,0				
3	Неонъ Ne 19,9	Натрія. Na 23,05	Маг-ній. Mg 24,36	Алю-миній. Al 27,1	Крем-ній. Si 28,2	Фос-форъ. P 31,0	Сѣра. S 32,06	Хлоръ. Cl 35,45				
4	Ар-гонъ Ar 38	Каль-цій. Ca 39,15	Каль-цій. Ca 40,1	Скан-дія. Sc 44,1	Титанъ. Ti 48,1	Вана-дій. V 51,2	Хромъ. Cr 52,1	Мар-ганецъ. Mn 55,0	Же-лѣзо. Fe 55,9	Ко-бальтъ. Co 59	Ник-кель. Ni 59	(Cu)
5		Мѣдь. Cu 63,6	Цинкъ. Zn 65,4	Гал-лій. Ga 70,0	Гер-маній. Ge 72,5	Мышь-якъ. As 75	Селенъ. Se 79,2	Бромъ. Br 79,95				
6	Крип-тонъ. Kr 81,8	Рубидій. Rb 85,5	Строн-цій. Sr 87,6	Ит-трія. Y 89,0	Цир-коній. Zr 90,6	Ніобій. Nb 94,0	Молиб-денъ. Mo 96,0		Рутеній. Ru 101,7	Родій. Rh 103,0	Пал-ладій. Pd 106,5	(Ag)
7		Сере-бро. Ag 107,93	Кад-мій. Cd 112,4	Индій. In 115,0	Оло-во. Sn 119,0	Сурь-ма. Sb 120,2	Тел-луръ. Te 127	Йодъ. I 127				
8	Ксе-нонъ. Xe 128	Цезій. Cs 132,9	Барій. Ba 137,4	Лан-танъ. La 138,9	Церій. Ce 140,2							
9												
10				Иттер-бія. Yb 173		Тан-талъ. Ta 183	Вольф-рамъ. W 184			Ос-мій. Os 191	Ири-дій. Ir 193	Плутиній. Pt 194,8
11		Зо-лото. Au 197,2	Ртуть. Hg 200,0	Талій. Tl 204,1	Сви-нецъ. Pb 206,9	Вис-мутъ. Bi 208,5						
12			Радій. Rd 225		Торій. Th 232,5		Уранъ. U 238,5					

Вышіе селеобразные окислы:



Вышія газообразныя водородныя соединенія:



Д. Менделѣевъ
1869 — 1906

ментов, введения понятия подгрупп (главная, побочная подгруппа). В самом деле, в главной подгруппе IV группы (см. первый форзац книги) расположены элементы C, Si, Ge, Sn и Pb, а элементы с металлическими свойствами Ti, Zr и Hf сдвинуты левее и образуют побочную подгруппу. В свойствах соединений этих элементов, соответствующих высшей степени окисления — диоксидов и тетрагалидов, — действительно наблюдается довольно ясное сходство. Так, диоксиды большинства этих элементов обладают кислотным характером и образуют соли, сходные по строению и свойствам (BaSiO_3 и BaTiO_3 и т. д.). Тетрагалиды представляют собой легколетучие жидкие соединения, подвергающиеся гидролизу, в результате которого образуются гидроксиды и соответствующие галогеноводородные кислоты (HCl , HF и т. д.). Эти же соединения склонны к образованию комплексов типа K_2SiF_6 , K_2TiF_6 , устойчивых вплоть до их температуры плавления.

Однако водородные соединения этих элементов различаются по свойствам: в главной подгруппе это газообразные вещества разной степени устойчивости, имеющие формулу RH_4 , а побочной подгруппе — твердые кристаллические вещества (TiH_2 , ZrH_2), обладающие электрической проводимостью (металлообразные соединения). Свойства остальных соединений этих элементов также существенно различаются между собой.

Во всех остальных группах периодической таблицы наблюдаются аналогичные отклонения в свойствах элементов главных и побочных подгрупп. Это объясняется тем, что в результате разделения периода на два ряда и расположения одного ряда под другим, начиная с четвертого, элементы, находящиеся далеко друг от друга по периоду, попадают в одну группу (главная и побочная подгруппы).

Восьмая группа, состоящая из трех триад (Fe; Co; Ni—Ru, Rh, Rd—Os, Ir, Rt), выделяется из всей таблицы, хотя все эти девять элементов расположены в середине больших периодов. Учитывая, что металлы подгруппы железа (Fe, Ru, Os) имеют на своих внешних электронных уровнях по 8 электронов и такое же число электронов имеет на внешнем уровне большинство инертных газов из нулевой группы (кроме гелия), в настоящее время принято рассматривать их вместе: главная восьмая подгруппа — He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn и побочная подгруппа — Fe, Ru и Os. В этом случае элементы Co, Rh, Ir и Ni, Rd, Pt вообще выходят за рамки таблицы (см. первый форзац). Таким образом, стремление к большей компактности в какой-то степени затушевывает истинную периодичность в свойствах элементов.

Весьма удобна для пользования, достаточно компактна и широко применяется форма периодической системы, представленная табл. 2.3.

В ней периоды развернуты, за исключением шестого и седьмого, из которых вынесены отдельно лантаноиды и актиноиды, представляющие собой *f*-элементы (см. далее); дублируются номера групп IA и IB; IIA и IIB и т. д.; элементы, сходные по химическим

Таблица 2.3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Период	Группы																	
	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			IB	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
1	H ¹																(H ¹)	He ²
2	Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
3	Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
4	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
5	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rd ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴
6	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ⁵⁷ *	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶
7	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹ **	Ku ¹⁰⁴														

s-элементы ← d-элементы → p-элементы

* лантаноиды (f-элементы)

Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹
------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

** актиноиды (f-элементы)

Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lr ¹⁰³
------------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

свойствам с элементами третьего периода, размещаются в группах с индексом А.

Таким образом, в этой форме периодической системы элементов титан, цирконий и гафний, рассмотренные нами ранее в качестве примера, оказываются в IVB-группе, расположенной достаточно далеко от IVA-группы, в которой находятся углерод, кремний, германий, олово и свинец. Высшие степени окисления тех и других (+4) совпадают, и их соединения в этих степенях окисления имеют сходные свойства. Однако валентные электроны расположены на разных подуровнях, как это мы увидим далее, что и создает специфические свойства элементов. VIIIB-группа расположена в центре таблицы, а VIIIA-группа (или нулевая группа, как ее определил Д. И. Менделеев) естественным образом замыкает периоды.

Вынесение лантаноидов и актиноидов в отдельные строчки не нарушает логической стройности хода изменения свойств остальных элементов, но сокращает размеры шестого и седьмого периодов, делая таблицу более удобной в обращении.

Следует указать, что это не единственный метод обозначения групп, и, например, в металлофизике принято обозначать группы по порядку, тогда, например, титан будет в IVA-группе, а кремний — в IVB. Обе системы обозначения групп широко применяются.

После ознакомления с теорией строения атомов, зная различие в строении электронных оболочек, мы можем вообще обойтись без индексации групп, как это будет показано далее.

Эта форма таблицы приведена полностью — с атомными массами в углеродных единицах и названиями элементов — на втором форзаце данной книги.

В «длиннопериодном» варианте периодической системы полностью развернуты периоды и включены f -элементы (актиноиды и лантаноиды), но эта форма применяется реже.

2.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВАНИЯ УЧЕНИЯ О СТРОЕНИИ АТОМОВ

До конца XIX в. полагали атом неделимой и неизменяющейся частицей, что находило подтверждение в множестве явлений, и главным образом в химических реакциях, в которых вещества реагировали между собой в определенных массовых отношениях (см. гл. 1), и химики оперировали массами целых атомов, или, точнее, величинами, им пропорциональными.

Однако многие явления, происходящие в веществах, с этой точки зрения были необъяснимы. Накопление таких фактов шло одновременно в различных областях физических и физико-химических явлений. Связь строения атомов с электрическим зарядом все более настойчиво утверждалась в сознании ученых по мере накопления научных открытий и их обобщения.

Из электрохимических исследований В. В. Петрова (1804), Дэви (1807), обобщенных законами электролиза Фарадея (1830—1834), стало очевидным, что атомы могут нести положительный или отрицательный заряд, поскольку они выделяются на катоде или на аноде электролизера. Из корпускулярности вещества соответственно вытекала корпускулярность электрического заряда, и в 1870 г. Стони пытался определить величину единичного заряда, связанного с одним одновалентным атомом и названного им электроном. Ему удалось определить лишь заряд, отнесенный к одному эквиваленту $1F \cong 96\,500$ кулонов, так как в то время не была известна постоянная Авогадро, определенная позднее (1908—1910).

Заряд электрона был определен Милликенем (1906—1916) методом уравнивания заряженной капли в электрическом поле, что позволило определить и уточнить постоянную Авогадро.

Ряд количественных закономерностей был установлен на основе большого экспериментального материала, явившегося базой для теории строения атомов и полученного с помощью эмиссионного спектрального анализа (Бунзен и Кирхгофф, 1860). Так, Бальмер (1885) нашел для спектра испускания водорода в видимой области очень интересное соотношение между частотами спектральных линий:

серия Бальмера

$$\nu = K \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (2.1)$$

где $n = 3, 4, 5$; K в уравнениях спектральных серий — постоянное число.

Позднее в ультрафиолетовой области Лаймен, а в инфракрасной Пашен нашли следующие соотношения частот:

серия Лаймена

$$\nu = K \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (2.2)$$

где $n = 2, 3, 4$;

серия Пашена*

$$\nu = K \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (2.3)$$

где $n = 4, 5, 6$.

В 1908 г. Ридц дал одно уравнение для всех серий:

$$\nu = K \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (2.4)$$

где n_1 и n_2 — целые числа.

Обобщение Ридца распространяется на излучение и более сложных атомов, чем атом водорода. Уравнение (2.4) было положено в основу теории строения атома водорода Нильса Бора (1913).

Впоследствии Ридбергом было предложено определять спектральную линию волновым числом, понимая под этим числом длины волн, укладывающихся в 1 см. Волновое число имеет размерность см^{-1} . K , выраженное в волновых числах, получило название постоянной Ридберга $R = 109\,678 \text{ см}^{-1}$, а уравнение принимает вид

$$n = R \left(\frac{1}{N_1^2} - \frac{1}{N_2^2} \right), \quad (2.5)$$

где $N = 1, 2, 3$.

Совершенствуя методы возбуждения газов для получения их спектров, Крукс (1879) открыл так называемые катодные лучи, вызывающие фосфоресценцию веществ и распространяющиеся от катода к аноду. Дж. Томсон (1896—1897) изучил природу этих лучей и доказал, что они представляют собой поток электронов, вылетающих из катода со скоростью, близкой к скорости света. Ему также удалось найти отношение заряда к массе для электрона e/m , которое оказалось очень большой величиной (после уточнения $1,7588 \cdot 10^{11} \text{ Кл/кг}$). Позднее, после работ Милликена, эта величина была использована для определения массы электрона и, таким образом, были получены его основные характеристики: заряд $e = 1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ и масса покоя $m = 9,1091 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$.

Полученные Гольдштейном (1886) каналовые лучи, также изученные методом Томсона, оказались потоком атомов, несущих на себе положительные заряды, кратные заряду электрона.

Подробные исследования «каналовых» положительных лучей, проведенные Томсоном, позволили установить различие в массах атомов одного и того же элемента (параболы Томсона). Астон (1919) построил масс-спектрометр, при помощи которого ему уда-

* В области инфракрасного излучения были найдены и другие серии (Брэкетт, Пфунд и т. д.).

лось найти изотопы ряда элементов. Схема устройства масс-спектрометра Астона показана на рис. 2. В наше время масс-спектрометр используется для аналитических целей: он дает возможность определять содержание ничтожных долей примеси. Например, масс-спектрографически можно определить состав газов в объеме поры, образовавшейся при отливке стали, диаметром 0,1 мм.

В результате обобщения исследований стало ясно, что при достаточном возбуждении атом отдает электрон и превращается в положительно заряженный ион. Таким образом, атом представляет собой сложную систему.

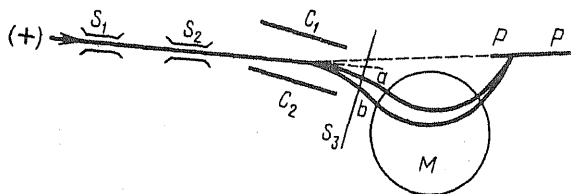


Рис. 2. Схема устройства масс-спектрометра Астона: S_1, S_2 — щелевые диафрагмы; C_1, C_2 — пластины конденсатора; S_3 — диафрагма, формирующая луч (ab); M — магнитное поле; $P-P$ — фотолампа

В 1895 г. Рентген открыл лучи, которые генерируются на антикатоде под действием пучка электронов, вылетающих из катода. Они обладают большой проникающей способностью, вызывают ионизацию газов, не отклоняются электрическим и магнитным полями. Эти лучи впоследствии получили название рентгеновских. Они представляют собой электромагнитные колебания, аналогичные световым, но обладающие очень короткой длиной волны.

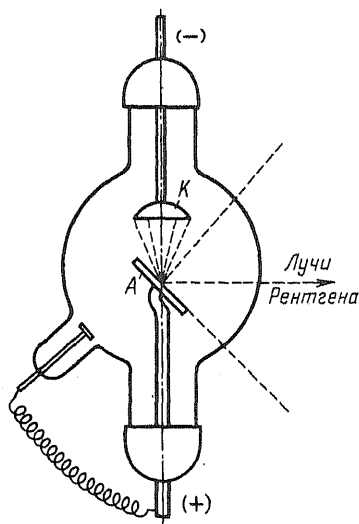


Рис. 3. Схема рентгеновской трубки: K — катод; A — антиматод

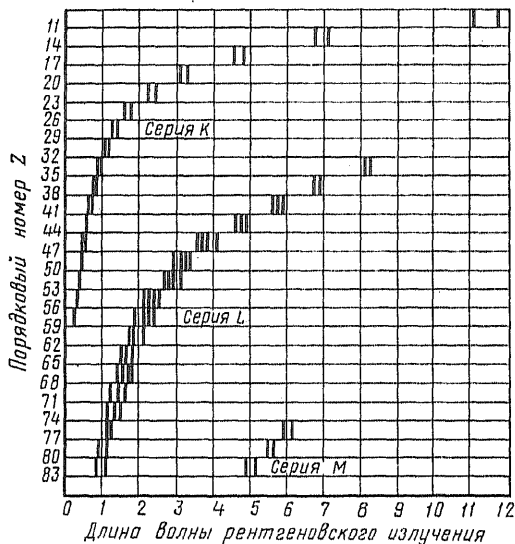


Рис. 4. Рентгеновские спектры элементов

Лауэ (1912) удалось измерить длину волны рентгеновских лучей: найденные значения находятся в интервале $10^{-8} - 10^{-9}$ см.

Длина волны и спектр рентгеновского излучения зависят, при постоянных электрических характеристиках рентгеновской трубки (рис. 3), от материала антикатада.

Английскому физику Мозли (1913—1914) удалось установить, что спектр рентгеновских лучей очень прост и напоминает собой спектр водорода: одни и те же линии повторяются для всех элементов, но смещаются в более коротковолновую часть спектра по мере возрастания порядкового номера элемента в таблице Менделеева (рис. 4). Серии спектральных линий описываются уравнением, похожим на уравнение Бальмера, но содержащим порядковый номер элемента:

$$\nu = K(Z - b)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (2.6)$$

где Z — порядковый номер элемента; b — константа экранирования. Для одной и той же линии спектра различных элементов можно преобразовать уравнение следующим образом:

$$\sqrt{\nu} = (Z - b)a, \quad (2.7)$$

где

$$a = \sqrt{K \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)}.$$

Уравнение (2.7) является законом Мозли: *корень квадратный из частоты колебания характеристического рентгеновского излучения прямо пропорционален порядковому номеру элемента*. На рис. 5 представлен график этой зависимости.

Мозли пришел к выводу, что «в атоме имеется основная величина, возрастающая правильными скачками по мере перехода от одного элемента к другому. Этой величиной может быть только заряд центрального положительного ядра». Предложенная Мозли величина «atomic number» совпала с порядковыми номерами элементов в периодической системе, предложенными еще Д. И. Менделеевым.

Атомные (или порядковые) номера численно совпадают с величиной заряда ядра атома, выраженной в электронных единицах. Измерить заряды ядер некоторых элементов удалось Резерфорду и Чэдвигу (1920).

На основании закона Мозли и открытий Резерфорда и Чэдвика можно дать современную формулировку периодического закона Д. И. Менделеева: *свойства химических элементов и их соединений*

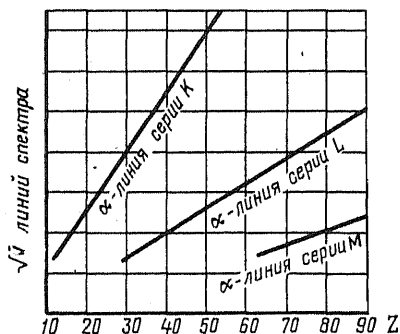


Рис. 5. График закона Мозли

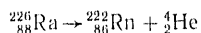
находятся в периодической зависимости от величины положительных зарядов ядер их атомов.

Порядок элементов в периодической системе в соответствии с нарастающим зарядом ядра и их расположением, осуществленным Д. И. Менделеевым, совершенно одинаков, и не требуется никаких коррекций из-за атомных масс, так как атомная масса не является постоянной величиной для данного элемента (изотопы).

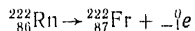
Закон Мозли получил большое практическое применение: рентгеноспектральный метод количественного анализа в настоящее время широко применяется, поскольку он обладает высокой степенью локальности (облучаемая точка имеет диаметр 1—2 мкм) и большой точностью, так как в спектре рентгеновского излучения линии различных элементов почти никогда не совпадают. Метод Мозли для рентгеноспектрального анализа воплощен в приборе MAP-1 Ленинградского оптического объединения.

В 1896 г. Анри Беккерель открыл радиоактивность соединений урана, а в 1898—1902 гг. Пьер и Мария Кюри выделили из остатков руды после извлечения урана новый элемент — радий (Ra), радиоактивность которого оказалась в миллион раз выше радиоактивности урана. По химическим свойствам радий очень близок к барию. Попутно супруги Кюри выделили полоний (Po), а вскоре после этого Дебьерн открыл еще один радиоактивный элемент — актиний (Ac). Позднее в 1934 г. Фредерик Жолио-Кюри и Ирен Кюри открыли явление искусственной радиоактивности в результате ядерных реакций.

Радиоактивное излучение радия состоит из α -частиц (т. е. ядер ${}^4_2\text{He}$), которые выбрасывают ядра ${}^{226}_{88}\text{Ra}$, самопроизвольно распадаясь и превращаясь в ядра ${}^{222}_{86}\text{Rn}$:



В результате этой реакции вместо радия появляется радон Rn, который расположен в периодической системе левее на 2 номера (правило сдвига Фаянса—Содди). Радон излучает электрон (β -частица) и превращается в изотоп франция ${}^{222}_{87}\text{Fr}$:



При этом происходит обратное перемещение в системе Менделеева вправо на один номер (правило сдвига).

Поток излучаемой при радиоактивном распаде радия энергии неоднороден, и его можно разделить электрическим или магнитным полем по методу Томсона. На рис. 6 показан препарат радия, помещенный в изолирующую свинцовую ампулу с тонким отверстием, через которое выходит излучение. Это общее излучение, попадая в конденсатор, разделяется в нем на три части: γ -лучи не отклоняются ни электрическим, ни магнитным полем, β -лучи отклоняются к положительной пластине конденсатора очень сильно, а α -лучи отклоняются немного к отрицательной пластине конденсатора,

так как отношение заряда к массе у них значительно меньше, чем у электронов.

Таким образом, процесс радиоактивного распада радия сопровождается выделением энергии в виде потока α -частиц (88,8%), потока β -частиц (4,5%) и γ -излучения (6,7%). Общее выделение энергии при радиоактивном излучении 1 г радия в 1 ч составляет около 580 Дж. Из общего излучения радия можно отобрать и исследовать α - или β -частицы — электроны или γ -лучи, представляющие собой еще более жесткое излучение, чем рентгеновское, и обладающее очень высокой проникающей способностью (гамма-дефектоскопия металлов).

Пропуская через слой вещества (фольга) поток α -частиц и измеряя отклонения отдельных частиц после прохождения* через фольгу, Резерфорд (1911) доказал наличие в атоме атомного ядра, в котором сосредоточены практически вся масса атома (99,97%) и весь положительный заряд, так как отклонять α -частицу, несущую положительный заряд, могли только положительно заряженные частицы в атомах.

Измеряя интенсивность потока α -частиц до и после прохождения через фольгу, Резерфорд установил, что положительно заряженная масса сосредоточена в очень малой части всего объема атома. Принципиальная схема опыта приведена на рис. 7.

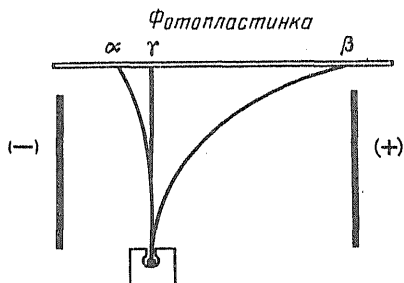


Рис. 6. Действие электрического поля на излучение радия

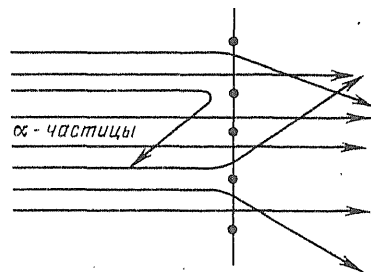


Рис. 7. Рассеяние α -частиц в опытах Резерфорда

Математическая обработка результатов эксперимента очень сложна, но в конечном итоге приводит к уравнению

$$F = \frac{\pi N Z^2 e^4}{T^2} \operatorname{ctg}^2 \frac{\varphi}{2}, \quad (2.8)$$

где F — доля отклоненных частиц на угол φ ; N — число атомов на 1 см^2 ; Z — порядковый номер металла фольги; e — заряд электрона; T — кинетическая энергия α -частицы.

Дальнейшие работы Резерфорда дали возможность определить радиус атомного ядра и его заряд. Резерфорд первый наблюдал ядерную реакцию превращения атома N в изотоп кислорода.

Развитая Максом Планком (1900) квантовая теория излучения рассматривала лучистую энергию как поток определенных пор-

ций энергии, величина которых зависит от частоты колебаний ν (или λ — длины волны):

$$\varepsilon = h\nu, \quad (2.9)$$

где ε — величина кванта энергии (Дж); ν — частота колебаний (с^{-1}); h — постоянная Планка $6,6261 \cdot 10^{-34}$ Дж·с (СИ).

Таким образом, в начале XX в. был накоплен обширный экспериментальный материал и назрела необходимость обобщения всех полученных наукой данных и создания теории строения атома.

2.4. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА ВОДОРОДА НИЛЬСА БОРА

В 1913 г. датский физик Нильс Бор предложил теорию строения атома водорода, встретившую в кругах физиков чрезвычайно острую реакцию. Дело в том, что законы классической электродинамики оказались неприменимыми для решения задачи о поведении электрона в атоме и Бор впервые сформулировал законы квантовой механики, основанной на квантовой теории излучения энергии Макса Планка.

Принимая ядерную модель атома водорода по Резерфорду, Бор постулирует следующие положения (постулаты Бора):

1. *Существуют состояния атома водорода, при которых возможно движение электрона относительно ядра без выделения или поглощения энергии.*

2. *При переходе из одного такого состояния в другое атом излучает или поглощает квант энергии.*

Первый постулат Бора противоречит классической электродинамике, согласно которой движущийся по криволинейной траектории электрон должен был бы всегда излучать энергию и упасть на ядро. Первый постулат Бора выполним лишь при условии дискретного изменения момента импульса электрона, математически выражаемого уравнением

$$\oint p \, dr \, d\varphi = nh, \quad (2.10)$$

где h — постоянная Планка; n — главное квантовое число, которое принимает любое значение в натуральном ряду чисел $n = 1, 2, 3, 4, \dots$; φ — угол вращения радиуса-вектора; r — радиус вращения; $p = mv$ — импульс электрона, где m — масса электрона, а v — его скорость.

Знак \oint — интеграл по контуру, суммирующий все изменения подинтегрального выражения при изменении угла φ от 0 до 2π .

Это условие Бор решил для самого простого случая, исходя из предположений, что: 1) масса ядра настолько больше массы электрона, что ядро можно считать неподвижным, 2) радиус вращения электрона постоянный (круговая орбита). Решая уравнение (2.10) для этих условий, получаем

$$mvr = nh/2\pi; \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots; \quad (2.11)$$

3) центробежная сила, развиваемая при вращении электрона, равна силе притяжения его ядром (Э. Резерфорд):

$$mv^2/r = Ze^2/r^2, \quad (2.12)$$

где Z — порядковый номер (для водорода $Z=1$); e — заряд электрона.

Решая совместно уравнения (2.11) и (2.12), можно рассчитать ряд величин, характеризующих атом.

Скорость вращения электрона

$$v = \frac{2\pi e^2}{h} \frac{1}{n}. \quad (2.13)$$

Скорость движения электрона обратно пропорциональна значению квантового числа n и для $n=1$ равна

$$v = 2,19 \cdot 10^6 \text{ м/с.}$$

Радиус водородной орбиты

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} n^2. \quad (2.14)$$

Радиус атома растет прямо пропорционально квадрату значения квантового числа и для $n=1$, т. е. для невозбужденного атома водорода, $r=0,053$ нм. В общем случае $r=0,053n^2$ нм.

Энергия электрона E на орбите равна сумме потенциальной энергии, создаваемой притяжением ядра, и кинетической энергии и обратно пропорциональна квадрату значения квантового числа:

$$E = E_{\text{потенц}} + E_{\text{кин}}, \quad (2.15)$$

$$E = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2}. \quad (2.16)$$

Расчет спектра водородного атома. Согласно второму постулату Бора, переход атома водорода из одного квантового состояния в другое сопровождается выделением или поглощением кванта лучистой энергии. Состояние атома определяется главным квантовым числом n , но из уравнения (2.16) следует, что при увеличении квантового числа или удаления электрона от ядра (уравнение 2.14) энергия электрона падает, и наоборот.

Величину выделяемой или поглощаемой энергии при изменении главного квантового числа можно определить из следующего выражения:

$$\varepsilon = h\nu = E_1 - E_2 = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right); \quad (2.17)$$

частота излучения

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (2.18)$$

т. е. мы приходим к уравнению Бальмера (2.1), полученному экспериментальным путем. В этом и заключается основная проверка справедливости постулатов Бора.

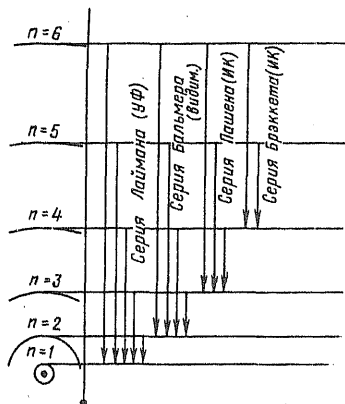


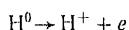
Рис. 8. Схема возникновения спектра водорода

Из уравнения (2.18) можно рассчитать длины волн излучения водородного атома, а кроме того, дать теоретическую схему возбуждения спектра водорода. На рис. 8 показан условно атом водорода с рядом орбит, изображенных в масштабе. Стрелками указаны переходы электронов при возбуждении серии Лаймана, Бальмера, Пашена, Брэккета (остальные серии в инфракрасной области спектра — серии Пфунда и Хампфри — не показаны).

Энергия электрона на орбитах в зависимости от главного квантового числа резко убывает и при $n \rightarrow \infty$ стремится к нулю. Разности энергий электрона при переходе с одной удаленной орбиты на другую тоже сильно убывают,

квант излучаемой энергии уменьшается, длина волны растет и линии излучения переходят в инфракрасную область спектра. Зависимость энергий электрона на орбите от n графически показана на рис. 9, а, а на рис. 9, б — расположение линий водорода в видимой части спектра.

Предельное возбуждение водородного атома получается тогда, когда из состояния ($n_1 = 1$) невозбужденного атома электрон уходит в бесконечность ($n_2 \rightarrow \infty$) или происходит ионизация атома:



Работу ионизации чаще всего измеряют во внесистемных единицах — электронвольтах. Один электронвольт равен $1,6 \cdot 10^{-12}$ эрг (см. примеры и задачи). Определим работу ионизации водородного атома:

$$E_1 - E_\infty = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right). \quad (2.19)$$

После подстановки всех постоянных величин получим

$$E_1 - E_\infty = 21,8 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.}$$

Переходя к электронвольтам, получаем работу ионизации водорода:

$$u_i = \frac{21,8 \cdot 10^{-12}}{1,6 \cdot 10^{-12}} \cong 13,6 \text{ эВ.}$$

Полученное экспериментально методом Франка и Герца значение работы ионизации составляет 13,56 эВ.

При расчете спектральных линий водорода из теоретических уравнений Бора мы тоже получаем близкие величины, но с точностью меньшей, чем допускает точность спектральных исследований.

Например, расчет длины волны красной линии в спектре водорода (H_{α}) дает $\lambda = 656,279$ нм.

Таким образом, теория строения водородного атома Бора открыла перспективы дальнейшего изучения строения атомов тем, что неоспоримо установила: 1) неприменимость законов классической физики к изучению атомных структур; 2) возможность ряда стабильных состояний атомов, при которых не происходит изменения энергии; 3) дискретность возбуждения атома за счет перескока электрона на более удаленные орбиты; 4) слоистость строения атома (были определены значения энергий электрона каждого слоя); 5) дала объяснение и расчет спектров водородного атома.

Более точное решение уравнения первого постулата Бора, проведенное им совместно с Зоммерфельдом (1916), привело к появлению еще одного квантового числа, которое в современной физике называют орбитальным и обозначают буквой l . В общем случае движения электрона по замкнутой кривой он может иметь или круговые, или эллиптические орбиты, форма которых определяется соотношением их полуосей. При эллиптических орбитах движения электрона ядро атома находится в одном из фокусов эллипса. Установлено следующее соотношение между главным квантовым числом n и орбитальным квантовым числом l :

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Число значений, которые может принимать орбитальное квантовое число l , определяется главным квантовым числом:

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l
1	0
2	0, 1
3	0, 1, 2
4	0, 1, 2, 3
5	0, 1, 2, 3, 4

При введении квантового числа l строение атома представляется более сложным, что видно из сравнения схем орбит по Бору (рис. 10, а) и по Бору и Зоммерфельду (рис. 10, б). Поскольку

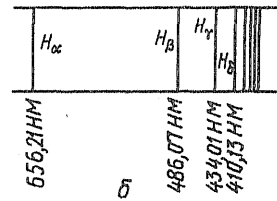
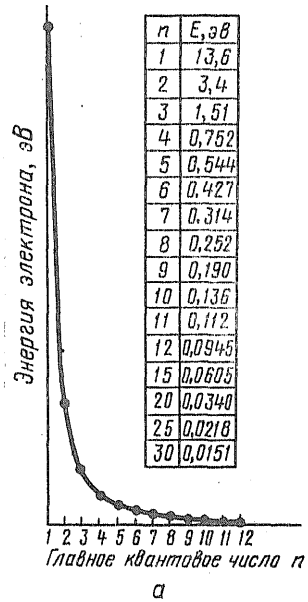


Рис. 9. Зависимость энергии электрона от величины главного квантового числа (а); линии водорода в видимой части спектра (б)

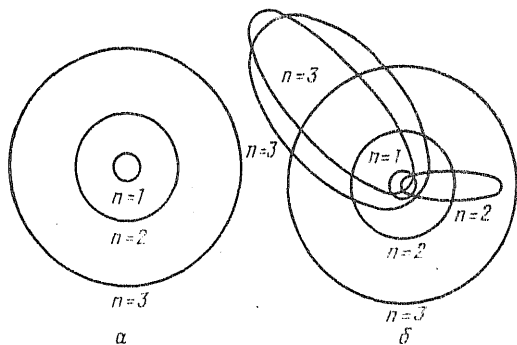


Рис. 10. Структура орбит:
а — по Бору; б — по Бору и Зоммерфельду

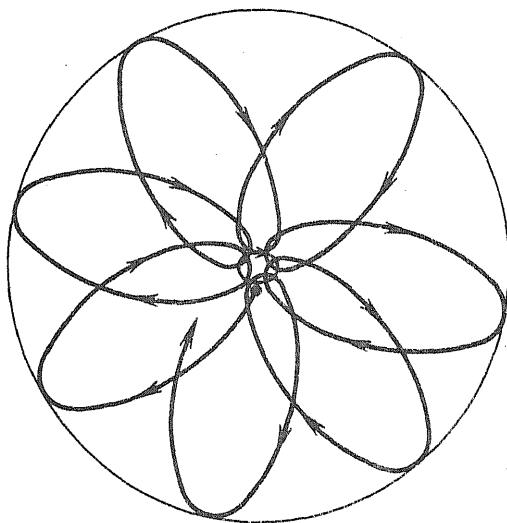


Рис. 11. Движение электрона с учетом прецессии ядра

движение электрона влияет на смещение ядра, связанного с ним упругой связью (взаимодействие), то орбита электрона представляет собой не замкнутую кривую, а спираль (рис. 11). Перемещение ядра (прецессия ядра) превращает атом в физическое тело, размеры которого определены сферой, радиус которой равен большей полуоси наибольшего из эллипсов (рис. 11).

Атом водорода с электроном, движущимся по той или иной орбите в зависимости от степени его возбуждения, представляет собой электромагнитную систему, способную реагировать на внешние электрические и магнитные поля. В самом деле, электрон, движущийся по орбите, можно рассматривать как виток с током — ампер-виток, создающий магнитное поле, причем сила тока оказывается весьма значительной.

Величина магнитного момента, создаваемого электроном на орбите, тоже меняется дискретно, в соответствии с квантовыми условиями.

Введем магнитное квантовое число m , которое в отличие от квантовых чисел n и l является вектором, так как магнитный момент в зависимости от направления движения электрона меняет знак. Магнитные свойства атомов создают дополнительную энергию атома при наличии внешних магнитных полей.

Рассмотрим воздействие внешнего магнитного поля на атом водорода, электрон в котором движется по круговым орбитам ($l=0$). В случае, если круговая орбита расположена в любой из плоскостей (xOy ; xOz ; zOy), а направление внешнего магнитного поля совпадает с осью z (рис. 12), дополнительного движения электрона

и смещения орбиты быть не может — вращательного момента между магнитным вектором электрона и вектором внешнего поля нет (или совпадение, или пересечение векторов), т. е. если $l=0$, то и $m=0$.

Если $l=1$, то магнитный момент электрона на орбите не совпадает с ее фокусом, и тогда между вектором внешнего магнитного поля и вектором магнитного поля электрона возникает вращающий момент, увеличивающий энергию электрона на орбите за счет дополнительных перемещений. Если электрон атома водорода движется по эллиптической орбите, которая тоже может располагаться в различных плоскостях (xOy ; xOz ; zOy), а вектор внешнего магнитного поля по-прежнему направлен по оси z (рис. 13), орбита,

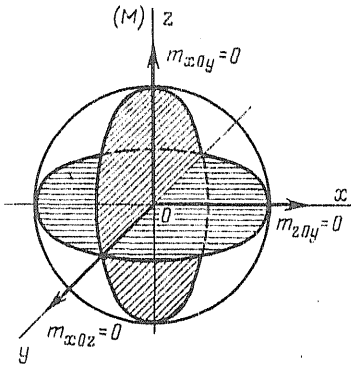


Рис. 12. Взаимодействие круговой орбиты с магнитным полем

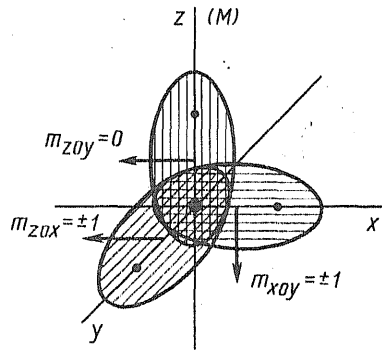


Рис. 13. Взаимодействие эллиптических орбит с магнитным полем

расположенная в плоскости zOy , не взаимодействует с внешним полем ($m=0$); орбиты, расположенные в других плоскостях, в зависимости от направления вращения электрона создают магнитное квантовое число $m = +1$ или $m = -1$. Таким образом, для электрона с орбитальным квантовым числом $l=1$ значения магнитного квантового числа будут $+1$; 0 ; -1 . Общее число значений магнитного квантового числа равно

$$m = 2l + 1. \quad (2.20)$$

Наличием собственных магнитных полей атома водорода удалось объяснить расщепление спектральных линий в магнитном поле (эффект Зеемана) и в электрическом поле (эффект Штарка); было введено еще одно квантовое число — спиновое квантовое число s . Спин, или вращение электрона относительно собственной оси, может быть левым и правым и создает небольшой дополнительный магнитный момент. Величина спинового квантового числа s может быть $+1/2$ или $-1/2$.

Таким образом, поведение или состояние электрона в атоме водорода по уточненной теории строения атома Бора и Зоммерфельда определяется четырьмя квантовыми числами, находящимися между

собой в определенном соотношении, показанном в табл. 2.4. Каждое сочетание квантовых чисел определяет собой запас энергии электрона. Главное квантовое число n определяет общее значение энергии уровня. Последний в зависимости от значения l распадается на отдельные подуровни, в пределах которых энергия электрона может меняться в зависимости от величины квантового числа. Каждому соотношению n, l, m может соответствовать любое значение спинового квантового числа $s = \pm 1/2$.

Расщепление энергетического уровня на ряд подуровней вызвало необходимость их индексации. Общепринятые обозначения подуровней, показанные в табл. 2.4, взяты из области спектральных

Таблица 2.4. Соотношения между квантовыми числами n, l, m, s и обозначения подуровней в атоме водорода

Главное квантовое число n или номер уровня	Орбитальное квантовое число l	Магнитное квантовое число m	Спиновое квантовое число s	Индексы подуровней
1	0	0	$\pm 1/2$	1s
2	0	0	$\pm 1/2$	2s
	1	+1 0 -1	$\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$	2p
	0	0	$\pm 1/2$	3s
3	1	+1 0 -1	$\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$	3p
	2	+2 +1 0 -1 -2	$\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$	3d
	0	0	$\pm 1/2$	4s
4	1	+1 0 -1	$\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$	4p
	2	+2 +1 0 -1 -2	$\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$	4d
	3	+3 +2 +1 0 -1 -2 -3	$\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$	4f

исследований (*s* — sharp; *p* — principal; *d* — diffusion; *f* — fundamental и т. д.).

Естественно, чем выше номер уровня, тем ниже значение энергии электрона, связывающей его с ядром, с одной стороны, и тем меньше различие этой энергии в подуровнях, на которые делится данный уровень, с другой стороны.

Уточнение теории строения атома водорода, проведенное Бором и Зоммерфельдом, не могло устранить всех расхождений с экспериментальными данными и, самое главное, по мере уточнения она сама становилась менее определенной. Дело в том, что смещение ядра исключает возможность замкнутой орбиты электрона и определенности его места нахождения при заданном возбуждении атома, а скорость движения электрона, соизмеримая со скоростью света, как бы «размазывает» электрон в пространстве. Представление об атоме как о системе из движущегося электрона и ядра не выдерживается. Кроме того, теория Бора неприменима к более сложным атомам, содержащим несколько электронов.

2.5. ЭЛЕМЕНТЫ ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКИ АТОМОВ

Теория Бора не была последовательной, так как, отрицая применимость законов классической физики к рассмотрению структуры атома, основывала все расчеты строения атома на классических законах и представлениях и одновременно на квантовых представлениях Планка.

Открытие в атоме принципиально новых явлений породило и новые представления об элементарных частицах, составляющих вещество. С развитием теории относительности в работах Эйнштейна и Ферми была доказана эквивалентность массы и энергии, особенно четко проявляющаяся в процессах с элементарными частицами. В 1924 г. Луи де Бройль выдвинул идею о том, что элементарная частица, движущаяся с определенной скоростью, может рассматриваться не только как частица, но и как волна с определенной частотой колебаний, удовлетворяя условию равенства энергий. Таким образом возник дуализм: частица обладает не только корпускулярными, но и волновыми свойствами. Исходя из соотношений Эйнштейна и Планка

$$\epsilon = h\nu \text{ (Планк)}, \quad \Delta E = mc^2 \text{ (Эйнштейн)},$$

можно приравнять изменение энергии по Эйнштейну величине кванта энергии по Планку:

$$h\nu = mc^2, \text{ или } \nu = mc^2/h, \text{ или } \lambda = c/\nu = h/mc. \quad (2.21)$$

Это положение можно перенести и на частицы, движущиеся со скоростями, меньшими скорости света, а именно

$$\lambda = h/mv. \quad (2.22)$$

Длины волн электронов, ускоренных электрическим полем до энергии в 1 или 100 эВ, рассчитанные по (2.22), соответствуют длинам волн рентгеновского излучения.

На величину длины волны влияют одновременно масса и скорость частицы, что видно из сопоставления длин волн, соответствующих движению электронов и α -частиц (табл. 2.5).

Т а б л и ц а 2.5. Длина волн, сопряженных с материальными частицами

Частица	Масса покоя, кг	Скорость, м/с	Длина волны по де Бройлю, м
Медленный электрон	$9 \cdot 10^{-31}$	10^{-2}	$7,27 \cdot 10^{-2}$
Электрон с энергией 1 эВ	$9 \cdot 10^{-31}$	1	$7,27 \cdot 10^{-4}$
Электрон с энергией 100 эВ	$9 \cdot 10^{-31}$	$5,94 \cdot 10^5$	$1,22 \cdot 10^{-9}$
α -частица с энергией 100 эВ	$6,6 \cdot 10^{-27}$	$5,94 \cdot 10^6$	$1,22 \cdot 10^{-10}$
		$6,94 \cdot 10^6$	$1,43 \cdot 10^{-12}$

Новое понятие частица-волна позволяет представить частицу в виде некоторой волновой функции, которая и будет определять ее состояние.

Возможность полного описания колебательного процесса при помощи волновой функции иллюстрируется примером гармонического осциллятора. По уравнению колебания

$$x = A \cos \varphi = A \cos \frac{2\pi t}{T},$$

где A — амплитуда, T — период колебания, а t — текущее время, можем найти положение точки x , скорость ($\frac{dx}{dt}$), ускорение ($\frac{d^2x}{dt^2}$), а также вероятность нахождения точки в данном положении.

На рис. 14 показано распределение вероятностей нахождения точки, совершающей колебания по диаметру ($2A$) при проектировании на него равномерного движения точки по окружности.

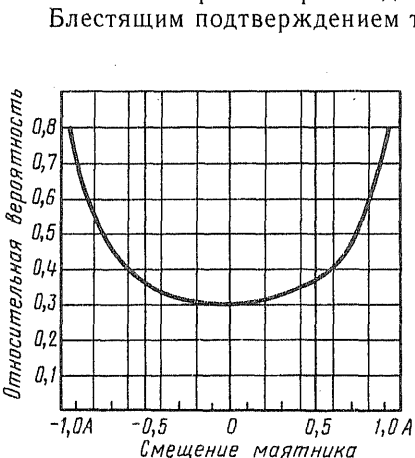


Рис. 14. Изменение вероятности нахождения точки, совершающей гармонические колебания (маятник)

Блестящим подтверждением теории де Бройля являются дифракция электронов и поведение потока электронов в электронном микроскопе, подобное световому лучу.

Применение теории де Бройля к атому водорода приводит к интересным результатам и, в частности, к новому толкованию первого постулата Бора. Если длина волны электрона $\lambda = h/mv$, то можно представить, что состояние атома устойчиво в том случае, если на его орбите укладывается целое число длин волн (стоячие волны):

$$\frac{2\pi r}{\lambda} = n, \quad (2.23)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$

Подставляя значение λ из (2.22), получаем первый постулат Бора:

$$\frac{2\pi r m v}{h} = n,$$

или $m v r = n h / 2\pi$ [см. уравнение (2.11)].

Эрвин Шредингер (1926) предложил новую систему расчета атомных структур, исходя из волновых функций частиц, входящих в эти структуры. Уравнение Шредингера в самом общем виде можно представить так:

$$H\psi = E\psi,$$

где H — оператор Гамильтона, выражающий в общем виде кинетическую и потенциальную энергию в системе; ψ — волновая функция $\psi(n, l, m)$; E — числовое значение энергии системы для любого данного значения $\psi(n, l, m)$. Подробное рассмотрение уравнения Шредингера и его решение являются предметом курса физики и требуют значительной математической подготовки, поэтому в нашем курсе не приводятся. Это очень сложное дифференциальное уравнение, которое дает точные решения лишь для очень простых систем, какой, например, является атом водорода.

Задавая определенные соотношения квантовых чисел (см. табл. 2.4), мы можем получать значения энергий атома в различных состояниях, а также определить области, в которых нахождение электрона обладает наперед заданной вероятностью, т. е. его орбитали, и получить распределение плотности электронов в этих областях. Решение уравнения Шредингера для других, более сложных систем требует внесения определенных допущений, которые, как правило, искажают точность решений. Решение уравнения Шредингера для атома водорода позволяет получить волновые функции общего вида:

$$\psi_{n, l, m} = [N][R_{n, l}(r)] \left[\Phi_{l, m} \left(\frac{x}{r}; \frac{y}{r}; \frac{z}{r} \right) \right]. \quad (2.24)$$

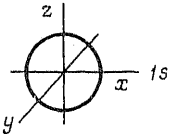
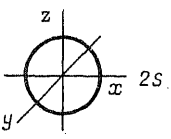
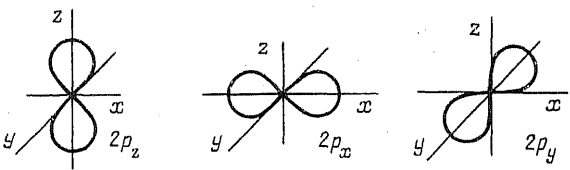
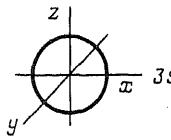
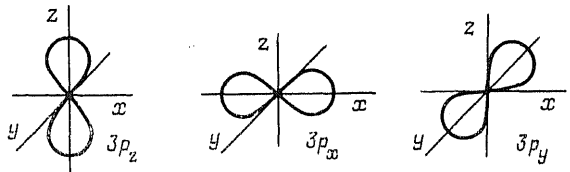
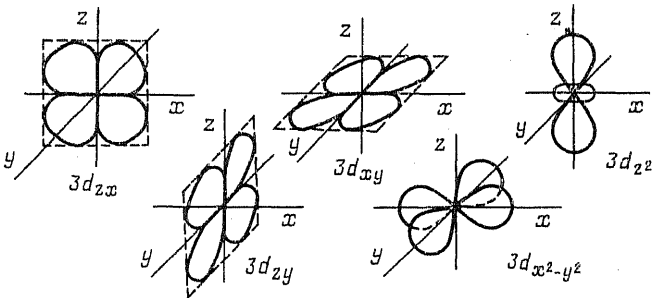
Такое обобщенное решение требует соответствующих пояснений.

Первый член решения $[N]$ — так называемый нормировочный член или постоянная нормировки. Эта постоянная фиксирует наличие электрона, т. е. утверждает, что вероятность нахождения электрона где-нибудь в пространстве равна единице:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz = 1. \quad (2.25)$$

Второй член общего решения $[R_{l, n}(r)]$ представляет собой радиальную часть волновой функции, квадрат которой определяет вероятность размещения электрона на некотором расстоянии от ядра r . Радиальная часть функции ψ требует определения квантовых чисел n и l . Главное квантовое число определяет среднее расстояние электрона от ядра (боровский уровень), а орбитальное число l определяет момент количества движения электрона. Решение может быть получено только при условии $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ и $l = 0, 1, 2, 3 \dots (n - 1)$ (см. табл. 2.4).

Таблица 2.6. Формы орбиталей атома Н для различных значений квантовых чисел n, l, m

Квантовые числа	Формы орбиталей
$n=1$ $l=0$ $m=0$	 <p style="text-align: center;">$1s$</p>
$n=2$ $l=0$ $m=0$	 <p style="text-align: center;">$2s$</p>
$l=1$ $m=-1$ $m=0$ $m=+1$	 <p style="text-align: center;">$2p_z$ $2p_x$ $2p_y$</p>
$n=3$ $l=0$ $m=0$	 <p style="text-align: center;">$3s$</p>
$l=1$ $m=-1$ $m=0$ $m=+1$	 <p style="text-align: center;">$3p_z$ $3p_x$ $3p_y$</p>
$l=2$ $m=-2$ $m=-1$ $m=0$ $m=+1$ $m=+2$	 <p style="text-align: center;">$3d_{z^2}$ $3d_{x^2-y^2}$ $3d_{yz}$ $3d_{xy}$ $3d_{xz}$</p>

Третий член общего решения $\left[\Phi_{l,m} \left(\frac{x}{r}; \frac{y}{r}; \frac{z}{r} \right) \right]$ — угловая часть функции. Она ограничивает некоторым телесным углом часть пространства, вероятность нахождения в котором электрона равна наперед заданной величине. Угловая составляющая волновой функции определяется значениями квантовых чисел: l — орбитальные и m — магнитные квантовые числа (см. с. 36). Решение удовлетворяется при условии, что m принимает значения от $+l$, 0, $-l$ (см. табл. 2.4).

В отличие от теории Бора решения, получаемые по уравнению Шредингера, не представляют собой вполне определенных значений, а говорят лишь о вероятности пребывания электрона в той или иной части пространства. *Величина и форма части пространства, в которой вероятность пребывания электрона равна наперед заданной величине (обычно 0,9), называется орбиталью.* (Если положить вероятность равной 1, то орбиталь будет иметь объем, равный ∞)

Так как орбиталь представляет собой пограничную поверхность, рассчитанную по волновой функции ψ , часто не делают различия между ними и в некоторых случаях орбиталью называют волновую функцию. Плотность электронного облака определяется квадратом волновой функции ψ , и орбитали, одинаковые по форме, могут иметь различное распределение плотности в зависимости от сочетания квантовых чисел.

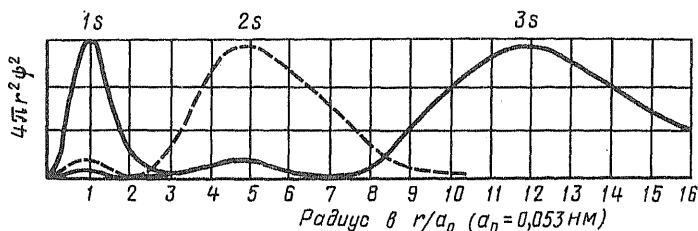


Рис. 15. Взаимное проникновение орбиталей $1s$, $2s$, $3s$

Обозначение орбиталей и подуровней совпадает (см. табл. 2.4), но вводится дополнительная индексация в зависимости от направления осей (угловая составляющая решения уравнения Шредингера). Формы орбиталей для различных состояний электрона в атоме водорода приведены в табл. 2.6. Изображение орбиталей дано схематически, так как плоский рисунок является проекцией некоторого объема. Формы, размеры и число орбиталей атома водорода при различном его возбуждении (n) в дальнейшем будут широко использоваться при рассмотрении учения о химической связи.

Распределение электронной плотности (или вероятность нахождения электрона в том или ином месте орбитали) определяется выражением, содержащим квадрат волновой функции: $4\pi r^2 \psi^2$. График этой функции с изменением радиуса, выраженного в боровских орбитах ($a_0 = 0,053$ нм), для орбиталей $1s$, $2s$ и $3s$ приведен на рис. 15. Рассмотрение графика позволяет сделать заключение, что

орбиталь $2s$ может проникать в орбиталь $1s$, а орбиталь $3s$ проникает в орбитали $1s$ и $2s$, но с очень малыми значениями электронной плотности. При рассмотрении орбиталей водородного атома спиновое квантовое число s не принималось во внимание, так как в атоме водорода всего лишь один электрон.

2.6. СТРОЕНИЕ СЛОЖНЫХ АТОМОВ

Строение атомов, имеющих на своих энергетических уровнях несколько электронов, весьма сложно и его нельзя точно математически рассчитать, как это осуществимо для атома водорода и водородообразных структур типа He^+ и Li^{2+} . Однако можно с достаточной степенью точности оценить строение атомов элементов, пользуясь в первую очередь периодической системой элементов Д. И. Менделеева, законом Мозли, а также используя теорию строения атома водорода. Критерием правильности наших суждений является обширный материал спектральных исследований, а также других методов исследования внутреннего строения атомов и молекул.

Заряд ядра атома, определенный в работах Мозли, Резерфорда и Чедвика и совпадающий с порядковым номером, присвоенным данному элементу Д. И. Менделеевым (Ван-дер-Брук), *одновременно определяет число электронов в данном атоме в силу нейтральности атомной структуры.*

Электроны в атоме различаются по величине энергии, и распределение их по энергетическим уровням в атомах сложных элементов можно установить, исходя из данных спектральных исследований или изучая работу отрыва электрона от атома методом, предложенным Франком и Герцем. Первый путь более точный, но сложный и требует специальной подготовки в области математики и физики. Поэтому здесь мы будем, ссылаясь на данные спектральных исследований, лишь контролировать обсуждаемые результаты, отсылая интересующихся этими вопросами более подробно к специальной литературе.

Метод Франка и Герца заключается в возбуждении и ионизации атомов в газообразном состоянии (вакуум) путем «электронного удара» и одновременной регистрации тех напряжений, при которых электрон получает необходимую для этого энергию.

При ускорении электрона электрическим полем он может получить значительный запас энергии:

$$E = eu, \quad (2.26)$$

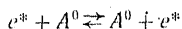
где E — энергия электрона, e — его заряд, u — пройденная электроном разность потенциалов. Энергию электрона, приобретенную таким образом, принято в атомной физике измерять в электрон-вольтах (эВ) и кратных этой величине единицах (кэВ, МэВ, ГэВ).

Так как величина заряда электрона постоянна, то вместо термина «работа ионизации» применяют часто термин «*потенциал иони-*

зации»; эти величины численно совпадают, если работа измерена в электронвольтах на атом.

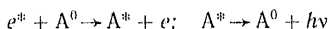
При столкновении электрона с атомом данного элемента могут происходить следующие процессы в зависимости от энергии, накопленной электроном (e^*):

1) *упругое столкновение*



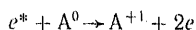
Энергия электрона недостаточна для возбуждения атома;

2) *неупругое столкновение*



Энергия электрона достаточна для возбуждения атома; электрон замедляется, атом излучает квант энергии;

3) *ионизация*



Энергия электрона достаточна для ионизации атома. Атом превращается в положительный ион, а электрон теряет энергию, обращаясь в медленный электрон, как и электрон, выбитый из атома и еще не успевший набрать энергию в электрическом поле.

На рис. 16 показана схема установки для определения потенциалов ионизации. В вакуумной трубке имеются катод — источник электронов, вырывающихся из раскаленной вольфрамовой проволоки, сетка с небольшим положительным потенциалом, способная захватывать медленные электроны, и анод с регулируемым напряжением, которое ускоряет электроны, выходящие из катода.

Если бы вакуум был идеальным, то в зависимости от напряжения анода ток увеличивался бы и стремился к току насыщения. Одновременно нарастал бы и сеточный ток. Если электроны встречаются на своем пути с атомами, то при их ионизации число медленных электронов резко возрастает и на кривой тока сетки получается резкий пик, а на кривой тока анода получается минимум при том же значении напряжения.

Напряжение, при котором это происходит, является потенциалом ионизации. Каждый атом может иметь столько потенциалов ионизации, сколько электронов входит в его состав (заряд ядра или порядковый номер). В табл. 2.7 приведены значения потенциалов ионизации ряда элементов. Наблюдается резкое различие потенциалов ионизации у электронов различных энергетических уровней элементов. Различные энергетические уровни в таблице отде-

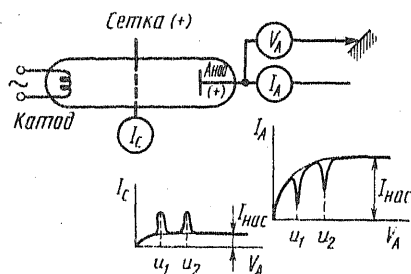


Рис. 16. Схема установки Франка и Герца

Таблица 2.7. Потенциалы ионизации атомов и ионов (В)

Порядковый номер	Символ	I_1 $A^0 \rightarrow A^+$	I_2 $A^+ \rightarrow A^{2+}$	I_3 $A^{2+} \rightarrow A^{3+}$	I_4 $A^{3+} \rightarrow A^{4+}$	I_5 $A^{4+} \rightarrow A^{5+}$	I_6 $A^{5+} \rightarrow A^{6+}$	I_7 $A^{6+} \rightarrow A^{7+}$	I_8 $A^{7+} \rightarrow A^{8+}$	Период	
1	H	13,54	—	—	—	—	—	—	—	1	
2	He	24,48	54,16	—	—	—	—	—	—		
3	Li	5,37	75,3	121,9	—	—	—	—	—	2	
4	Be	9,30	18,12	153,1	216,6	—	—	—	—		
5	B	8,28	24,99	37,70	258,0	338,5	—	—	—		
6	C	11,24	24,28	47,55	64,10	390,1	487,4	—	—		
7	N	14,51	29,41	47,88	77,0	97,3	549	663	—		
8	O	13,57	34,75	54,8	77,5	113,3	137,3	735	867		
9	F	17,46	34,71	63,3	87,3	114,8	156,5	184,2	949		
10	Ne	21,47	40,67	63,2	97,1	127,0	159,1	206,6	237,9		
11	Na	5,09	46,65	71,3	99,0	139,1	173,9	210,5	263,5		3
12	Mg	7,63	15,1	79,4	109,4	142,2	188,5	227,9	269,0		
13	Al	5,94	18,85	28,35	119,6	154,9	192,7	245,1	289,0		
14	Si	8,14	16,29	33,35	44,84	167,4	207,9	250,5	390,1		
15	P	10,45	19,75	30,08	51,1	64,6	222,8	268,3	315,7		
16	S	10,42	23,25	34,89	47,32	72,2	87,5	285,7	336,2		
17	Cl	13,01	23,85	39,67	53,5	68,0	96,5	113,8	356,1		
18	Ar	15,68	27,64	40,94	59,7	75,7	91,2	124,1	143,2		

лены жирной чертой. Различие между потенциалами ионизации электронов, входящих в одну и ту же энергетическую группу, объясняется тем, что каждый последующий электрон отрывается уже не от нейтрального атома, а от положительно заряженного иона:



На основании данных, приведенных в табл. 2.7, можно сделать следующие выводы: 1) электроны в атоме распределяются по отдельным энергетическим группам или уровням; 2) число электронов во внешнем уровне совпадает с номером группы в периодической системе элементов.

Точное распределение электронов по уровням и подуровням должно учитывать, что поведение электрона в атоме определяется сочетанием квантовых чисел. Квантовые условия уже были разобраны для атома водорода и определены формы орбиталей и электронная плотность для различных случаев возбуждения водородного атома или главного квантового числа n (см. табл. 2.6). Перенося эти условия (что является значительным приближением) на строение сложных атомов, мы полагаем, что *главное квантовое число n совпадает с номером периода, в котором располагается данный элемент.*

Таким образом, мы получаем все формы орбиталей, на которых должны располагаться электроны внешнего энергетического уровня атома, так как все предыдущие орбитали закончены и располагаются внутри внешних орбиталей в устойчивом состоянии, соответствующем орбиталям атомов инертных газов, размещающихся в предыдущих периодах ($n-1$, $n-2$ и т. д.)

Однако при решении задачи размещения электронов по орбиталам возникает неопределенность, так как сочетания квантовых чисел могут совпадать. Паули (1925) для решения этой проблемы выдвинул следующий принцип — принцип запрета Паули: *в атоме не может быть более двух электронов, обладающих одинаковым сочетанием квантовых чисел n , l и m и различающихся только знаком спинового квантового числа $s = \pm 1/2$.*

В другой формулировке принцип Паули может быть выражен так: *в одном и том же квантовом состоянии, характеризуемом определенными значениями четырех квантовых чисел, не может находиться более одного электрона* — или просто: *в атоме не может быть двух электронов в одинаковых квантовых состояниях*. Могут быть и другие формулировки, но все они говорят о том, что полностью совпадающих сочетаний квантовых чисел у электронов в одном и том же атоме быть не может (стабильное состояние).

Первая формулировка позволяет определить максимальное число электронов, которые могут находиться на том или ином энергетическом уровне. В табл. 2.8 показан подсчет максимальных чисел электронов на соответствующих уровнях (см. табл. 2.6 и 2.4).

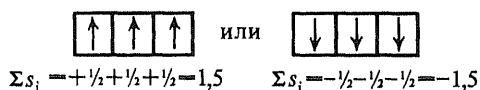
Таблица 2.8. Максимальное число электронов на уровне

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l	Число значений магнитного квантового числа $m = 2l + 1$	Спиновое квантовое число s	Индекс подуровня	Число электронов в подуровне	Максимальное число электронов уровня	Индекс уровня
1	0	1	$\pm 1/2$	1s	2	2	K
2	0	1	$\pm 1/2$	2s	2	8	L
	1	3	$\pm 1/2$	2p	6		
3	0	1	$\pm 1/2$	3s	2	18	M
	1	3	$\pm 1/2$	3p	6		
	2	5	$\pm 1/2$	3d	10		
4	0	1	$\pm 1/2$	4s	2	32	N
	1	3	$\pm 1/2$	4d	6		
	2	5	$\pm 1/2$	4p	10		
	3	7	$\pm 1/2$	4f	14		
5	0	1	$\pm 1/2$	5s	2	50	Q
	1	3	$\pm 1/2$	5p	6		
	2	5	$\pm 1/2$	5d	10		
	3	7	$\pm 1/2$	5f	14		
	4	9	$\pm 1/2$	5g	18		

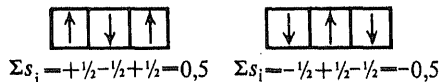
К табл. 2.8 следует сделать примечание, что подуровень 5g еще не реализован, так как электроны будут полностью заполнять его только у элементов 8-го периода периодической системы Д. И. Менделеева, которые еще не получены.

Таким образом, каждая орбиталь водородного атома может содержать два электрона с противоположными спинами; при этом предполагается, что форма и размер орбиталей не изменяются (допущение). При заполнении («заселении») электронами подуровней нужно соблюдать правило Гунда: *суммарное спиновое число электронов данного подуровня должно быть максимальным*. Правило Гунда получено на основании спектральных исследований и формулируется вообще более сложно. Оно полностью применимо для атомов в их устойчивом или стабильном состоянии, а также и для возбужденных атомов.

Рассмотрим правило Гунда на примере заполнения подуровня 2p, который имеет три орбитали: p_z ; p_x ; p_y . Эти орбитали можно условно представить в виде трех клеточек, заполненных тремя электронами с различными спиновыми моментами. Если клеточки будут заполнены «непарными» электронами или электронами с одинаковыми значениями спиновых квантовых чисел, то мы получим максимальное суммарное спиновое число Σs_i :



При всяком другом способе заполнения суммарное квантовое число будет меньше, как это показано на следующих схемах:



Энергия электронов на уровнях, соответствующих различным значениям главного квантового числа или номеру периода, изменяется в зависимости от n и l . В тех уровнях, где l может принимать значение, отличное от 0, появляются подуровни (p , d , f) и диапазон значений энергии электронов, находящихся на одном уровне, будет возрастать. На рис. 17 схематически показано изменение энергии уровней и подуровней в зависимости от значения n . Начиная со значения $n = 4$ уже наблюдается перекрытие соседних энергетических уровней, что сказывается на последовательности заполнения подуровней электронами, которые стремятся получить наименьшую потенциальную энергию относительно ядра (приблизиться к нему). Так, например, подуровень 4s заполняется раньше,

чем будет заполнен подуровень $3d$. Следует отметить, что по мере увеличения n — номера периода — различие в энергиях электронов разных подуровней начинает уменьшаться и химические свойства элементов, определяющиеся строением атома, теряют свою характерность, что отмечал еще Д. И. Менделеев, создавая свой периодический закон (с. 21).

Рассмотрим строение атомов элементов первых периодов таблицы Д. И. Менделеева. В первом периоде расположены только два элемента: H и He. Для обоих $l=0$, так как $n=1$, и формы их электронных орбиталей сферические: $1s^1$ и $1s^2$. Но на $1s$ -орбитали гелия размещаются два электрона с противоположными спинами, образуя очень устойчивую пару; атом He практически полностью инертен.

Во втором периоде находится 8 элементов; $n=2$ и $l=0$ или $l=1$. Таким образом, у элементов 2-го периода возможно два подуровня: $2s$ и $2p$.

Орбиталь $2s$ заполняют Li и Be; строение их атомов мало отличается от строения атомов H и He, но они включают уже законченный уровень K или $1s^2$ (рис. 18). Атомы таких элементов, как B, N, O, F, Ne, имеют электроны на двух подуровнях $2s$ и $2p$, из которых уровень $2s$ уже законченный. Заполнение орбиталей $2p$ идет в соответствии с правилом Гунда (рис. 19). Обращает внимание высокая уравнированность орбиталей атома Ne. Различная устойчивость электронных уровней атомов элементов 2-го периода может быть оценена по их первым потенциалам ионизации (табл. 2.7 и рис. 20). Законченная $2s^2$ -орбиталь у Be, заполненные

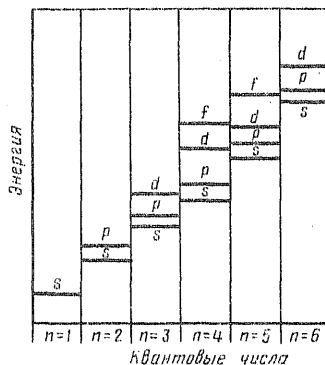


Рис. 17. Энергия и строение электронных уровней в зависимости от главного квантового числа

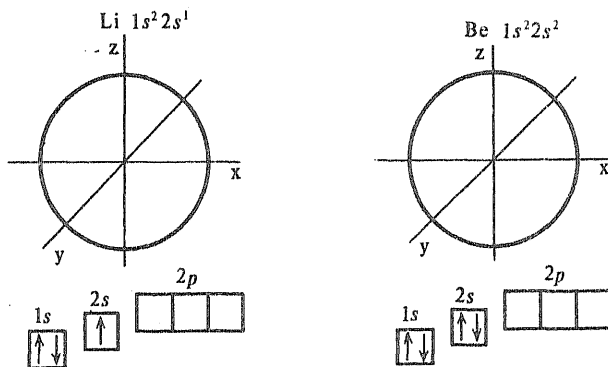


Рис. 18. Строение атомов s-элементов второго периода

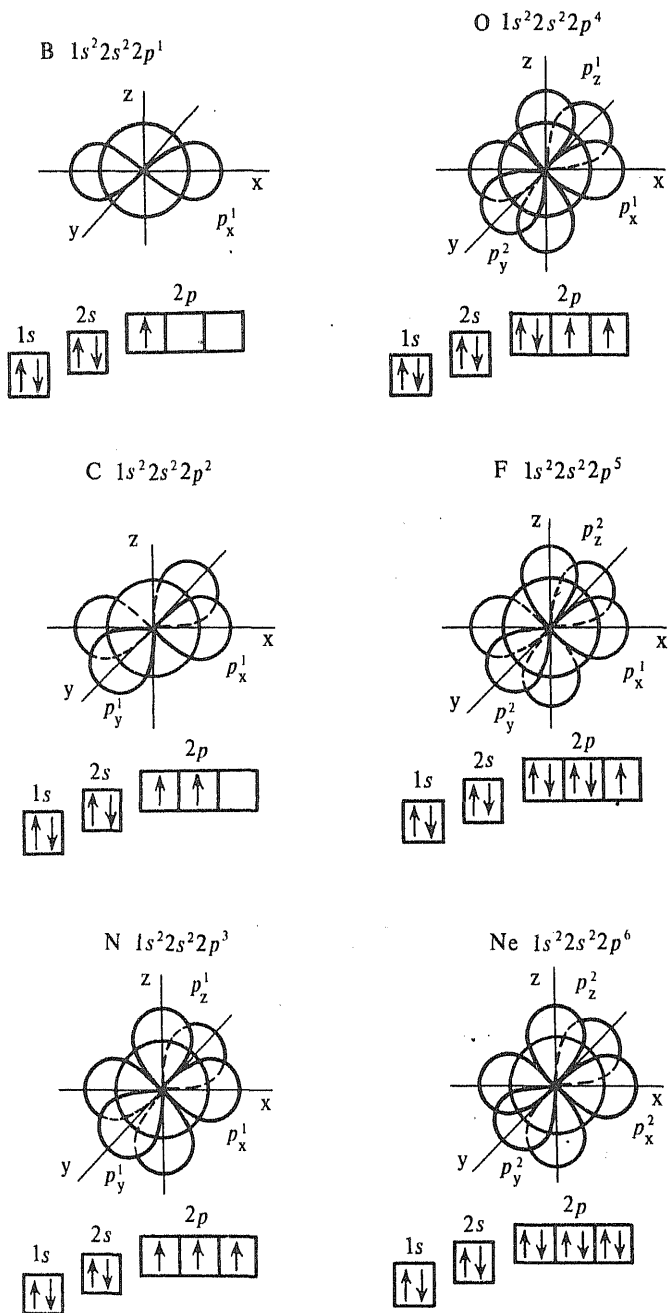


Рис. 19. Строение атомов p -элементов второго периода

до половины непарными электронами $2p^3$ -орбитали атома N и, наконец, потенциал ионизации Ne ($2s^2, 2p^6$) дают повышенные значения.

Строение атомов элементов 3-го периода имеет свои особенности, заключающиеся в том, что уровень, соответствующий главному квантовому числу $n=3$, имеет три подуровня: $3s; 3p; 3d$. Однако подуровень $3d$ не заполняется в 3-м периоде, а будет достраиваться после подуровня $4s^2$ (см. рис. 17). Таким образом, уровень M с главным квантовым числом $n=3$ устойчив при заполнении подуровней $3s^2 3p^6$ (8 электронов) или при заполнении подуровней $3s^2 3p^6 3d^{10}$ (18 электронов).

Наличие свободных орбиталей ($3d$) создает различие в свойствах элементов 2-го и 3-го периодов. Так, например, F ($2s^2 2p^5$) образует только ионы F^- и не вступает в соединения, в которых F мог бы проявить положительную степень окисления, а атом хлора Cl ($3s^2 3p^5$), являющийся электронным аналогом фтора, вступает в соединения, в которых проявляет положительную степень окисления, потому что электроны хлора при очень малом возбуждении могут занимать свободные орбитали подуровня $3d$, а семь непарных электронов могут активно участвовать в образовании химической связи, давая соединения $Cl_2O_7, HClO_4$:

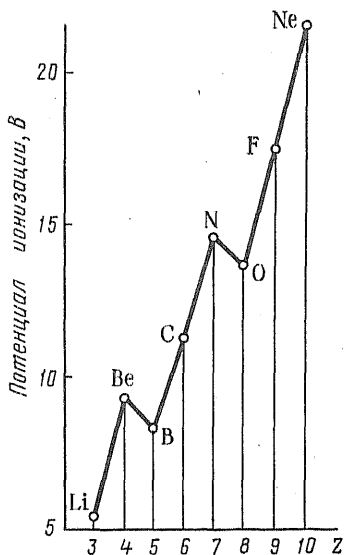
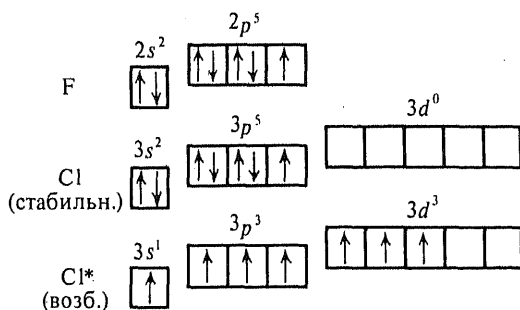


Рис. 20. Первые потенциалы ионизации элементов второго периода



Строение атомов в 4-м периоде оказывается более сложным, так как сначала элементы (K, Ca) достраивают подуровень $4s$, затем (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) вакантный уровень $3d^{10}$ и только потом (Ga, Ge, As, Se, Br, Kr) подуровень $4p^6$.

Подуровень $4d$ будет достраиваться в 5-м периоде, а подуровень

4f — в 6-м. Распределение электронов на уровнях и подуровнях показано в табл. 2.9.

Из табл. 2.9 видно, что у Cr и Cu нарушается закономерность в распределении электронов, а именно Cr вместо строения $3s^23p^63d^44s^2$ имеет строение $3s^23p^63d^54s^1$, соответственно Cu вместо $3s^23p^63d^94s^2$ имеет строение $3s^23p^63d^{10}4s^1$. Это происходит потому, что заполнение у хрома подуровня $3d^5$ до половины непарными электронами, а у меди окончательное заполнение подуровня $3d^{10}$ вызывает «проскок» одного электрона из подуровня $4s$ для повышения устойчивости атома.

Таблица 2.9. Распределение электронов по уровням и подуровням у элементов 4-го периода

Уровень	Подуровень	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIБ	VIIIB	IB	IIБ	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
$n=3$	3s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	3p	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
$n=4$	3d	—	—	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10	10	10	10	10	10
	4s	1	2	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2
	4p	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2	3	4	5	6

s-элементы

d-элементы

p-элементы

Далее, называя элементы, достраивающие свои подуровни s , p , d и f соответственно s -, d -, p - и f -элементами, можно избежать дублирования нумерации групп периодической таблицы Д. И. Менделеева, просто указывая тип элемента, входящего в состав данной группы. Например, германий — p -элемент IV группы, а титан — d -элемент IV группы. В этом случае ошибок быть не может.

Изображение строения атомов 4-го периода графически довольно сложно. Следует помнить, что s - и p -элементы будут иметь конфигурации орбиталей, уже рассмотренные на рис. 18 и 19, а строение атомов d -металлов на примере атома титана приведено на рис. 21.

Строение атома любого элемента можно выразить электронной формулой, состоящей из перечисления имеющихся в атоме подуровней и количества электронов, находящихся на них.

s-Элементы: Ва; порядковый номер 56; $n=6$. Выписываем закон-

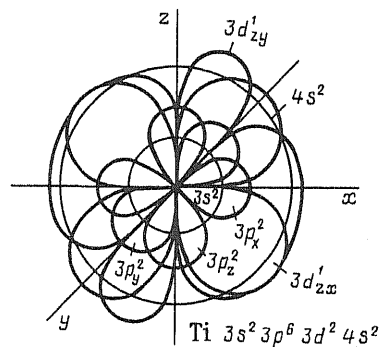
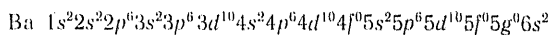


Рис. 21. Схема строения атома титана

ченные подуровни и составляем формулу:

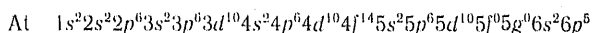


Руководствуясь табл. 2.8 и порядком заполнения подуровней в 4-м периоде, написать такую формулу не составляет особого труда. Вакантные подуровни, в которых электронов нет, можно пропустить, но вернее их оставить, так как строение внутренних электронных слоев влияет на химические и физические свойства элементов, определяемые электронами внешнего слоя.

Если опустить из формулы все законченные уровни, оставив лишь внешний уровень, то получим формулу группы элементов — электронных аналогов — s^2 .

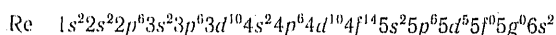
Действительно, все атомы s -элементов II группы имеют одинаковое строение последнего подуровня s^2 , но влияние внутренних уровней в атомах делает элементы лишь похожими между собой, но не одинаковыми.

p -Элементы: At; порядковый номер 85; $n = 6$. Записываем электронную формулу атома астата, помня, что подуровень $6p$ будет заполняться электронами после подуровней $4f$ и $5d$:



Общая формула группы элементов — электронных аналогов — $s^2 p^5$. Эта формула внешнего слоя присуща всем p -элементам VII группы — галогенам.

d -Элементы: Re; порядковый номер 75; $n = 6$.



Общая формула группы электронных аналогов относится ко всем d -элементам VII группы (Mn; Tc; Re): $d^5 s^2$.

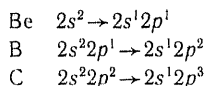
Строение атомов и распределение электронов у f -элементов, заполняющих свой подуровень f , мы сейчас не рассматриваем, так как это подробно будет разобрано при изучении элементов, входящих в III группу (гл. 12).

2.7. ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМОВ И ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Атом любого элемента следует рассматривать как систему, способную возбуждаться и переходить в новое состояние, определяемое квантом поглощенной энергии. Это состояние атома создает новое расположение электронов, переход которых на следующий подуровень или уровень означает поглощение энергии, а возвращение в исходное состояние — релаксация — сопровождается выделением энергии. Время жизни возбужденного атома чрезвычайно мало (10^{-7} — 10^{-8} с), однако если атом, находясь в возбужденном состоянии, образует новые связи (вступает в химическое соединение), то в таком случае это состояние атома может сохраняться неопре-

деленно долго. При больших энергиях возбуждения полученное соединение будет иметь свойства окислителя (например, перманганат калия, хлорная кислота и т. д.).

При возбуждении атомов их электроны переходят на более высокие подуровни и соответственно с этим увеличивается их суммарное спиновое число (Σs_i), так как при этом разрушаются уже готовые электронные пары. Энергия возбуждения атома в пределах одного и того же уровня, как правило, невелика. Возбуждение может происходить за счет изменения энергии при образовании молекул или за счет энергии химических реакций. Степень возбуждения атома определяется наличием свободных орбиталей в пределах уровня, имеющихся в атоме. Чем больше главное квантовое число n и чем сложнее строение уровня (см. рис. 17, табл. 2.8), тем больше существует возможностей для возбуждения атомов. Так, например, при $n=1$ вообще нет возбужденных состояний, так как единственная орбиталь $1s$ содержит у водорода 1 электрон, а у He 2, но при $n=2$ атомы Be, B, C уже могут изменить расположение электронов по орбиталям следующим образом:



Такая перестройка приведет к возрастанию суммарного спинового числа (Σs_i), как это показано на рис. 22 (по оси ординат даны спиновые числа для возбужденных и невозбужденных состояний). Еще больше возможность возбуждения атомов элементов 3-го периода, так как у всех элементов здесь свободна d -орбиталь, на которую могут переходить электроны (рис. 23, табл. 2.10).

Следует обратить внимание, что атом Ag при достаточном возбуждении является реакционноспособным, но в то же время можно заранее сказать о неустойчивости и о высокой окислитель-

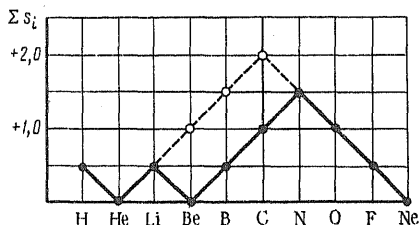


Рис. 22. Возбуждение атомов элементов второго периода и изменение суммарного спинового числа (возбужденные состояния атомов показаны пунктиром)

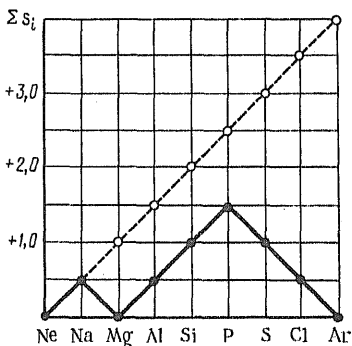


Рис. 23. Возбуждение атомов элементов третьего периода и изменение суммарного спинового числа (возбужденные состояния атомов показаны пунктиром)

ной способности его соединений. Валентные соединения аргона до сих пор еще не получены, а соединения его электронных аналогов Kr, Xe, Rn изучены в последние годы. Высшей степени возбуждения соответствует только соединение ксенона XeO_4 , представляющее собой взрывчатое вещество. При $n \geq 4$ процесс возбуждения захватывает все атомы периода, кроме элементов s^1 (K, Rb, Cs, Fr), как это будет показано далее.

Из анализа приведенных графиков Σs_i становится ясным, почему O и F не имеют соединений высшей валентности, в то время как у их электронных аналогов они есть, и почему изменение химических свойств в 4-м и других больших периодах имеет повторяющуюся периодичность (подробно см. гл. 12).

Возбуждение атомов приводит к тому, что у них появляются орбитали, способные к образованию химических связей (валентные орбитали), так как они не заполнены до конца электронами. Как правило, эти орбитали получают различных типов (s , p , d , f) и, следовательно, обладают различными значениями энергий (подуровни). Например, атом Be в возбужденном состоянии имеет две орбитали s и p , обладающие разными энергиями. При образовании химических связей энергии усредняются и новые «гибридные» орбитали имеют другой вид (рис. 24) и располагаются на максимальном расстоянии друг от друга — в данном случае по прямой.

Такая перестройка орбиталей носит название s — p -гибридизации. Гибридные формы орбиталей характерны для атома Be, всегда проявляющего, как известно, степень окисления +2.

Атомы B, C, также возбуждаясь, получают гибридные формы орбиталей, но располагающиеся уже более сложным образом: для атома B — это плоское расположение под углом 120° , а для атома

Таблица 2.10. Распределение электронов у элементов 3-го периода

Элементы	Стабильное состояние			Возбужденное состояние		
	3s	3p	3d	3s	3p	3d
Na	1			1		
Mg	2			1	1	
Al	2	1		1	2	
Si	2	2		1	3	
P	2	3		1	3	
S	2	4		1	3	1
Cl	2	5		1	3	3
Ar	2	6		1	3	4

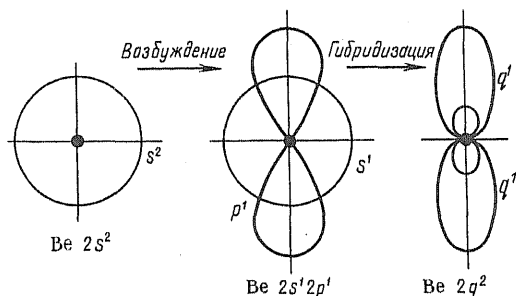


Рис. 24. Гибридизация орбиталей атома Be

С — пространственная система с пересечением под углом $109^{\circ}28'$. Гибридные орбитали атомов В и С представлены на рис. 25. Гибридизация орбиталей атома С может быть и неполной с сохранением одной или двух p -орбиталей. Эта способность атома углерода обуславливает многообразие органических соединений, но встречается и в его оксидах (CO_2). Формы орбиталей атома углерода в условиях неполной гибридизации приведены на рис. 26.

Рассмотрение более сложных форм гибридизации в данном курсе вряд ли целесообразно. Вообще явление гибридизации резко выражено лишь для элементов с малыми значениями квантовых чисел ($n=2, 3, 4$), так как при возрастании главного квантового числа энергия связи электрона с ядром на уровне уменьшается и тем более уменьшается различие между энергиями подуровней (орбиталей).

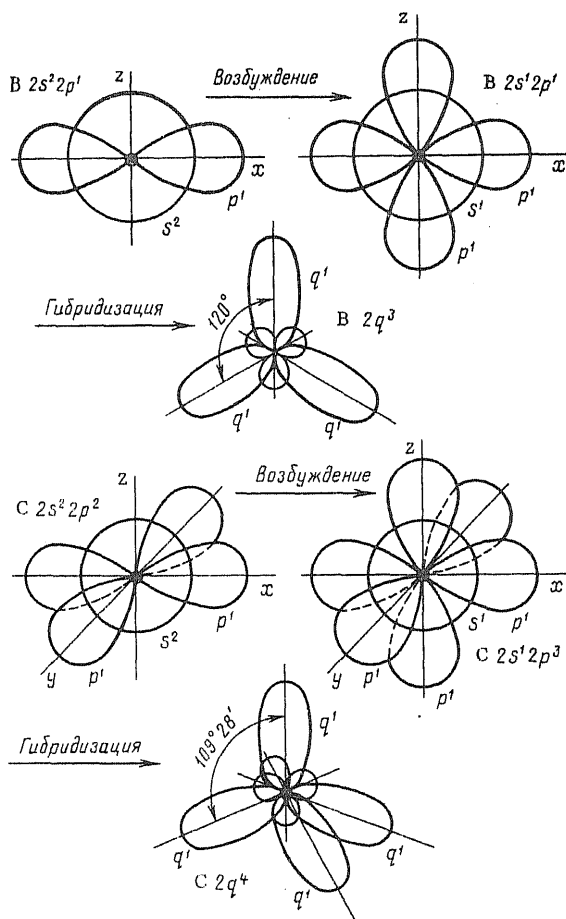


Рис. 25. Гибридизация орбиталей атомов В и С

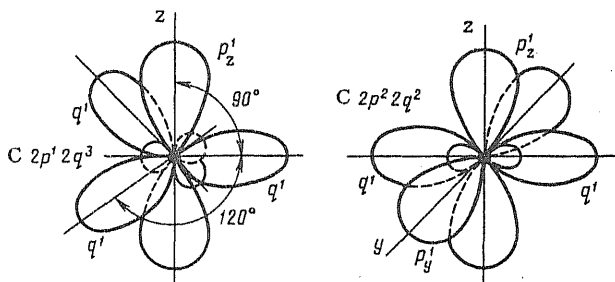


Рис. 26. Неполная гибридизация орбиталей атома С

2.8. СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ИХ ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ. ПЕРИОДИЧНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ

Учение о строении атомов в настоящее время настолько тесно слилось с периодическим законом, что трудно определить, какое из этих двух начал в большей степени влияет на другое. Периодический закон позволил при рассмотрении строения атомов элементов делать широкие обобщения и прогнозы; с другой стороны, сущность периодичности свойств элементов нашла объяснение с точки зрения строения атомов.

Связь атома и его строения с периодической системой выражается в том, что главное квантовое число определяется номером периода и определяет число уже законченных электронных уровней, сохраняющихся в атоме, а в этом и состоит периодичность свойств.

С другой стороны, положительный заряд ядра определяет общее число электронов в атоме и, зная закономерность распределения электронов по уровням и подуровням в атоме, мы можем найти строение внешнего незаконченного электронного уровня, который, в свою очередь, будет определять химические и физические свойства веществ, построенных из данного вида атомов.

Основными характеристиками атома, определяющими его поведение в химических реакциях и в построении простых веществ (кристаллы, молекулы газов и жидкостей), являются строение внешнего электронного уровня и энергия электронов относительно положительно заряженного ядра.

Строение внешнего электронного уровня характеризует степень законченности той или иной устойчивой конфигурации электронов, которая в первую очередь сказывается на величине потенциала ионизации (см. рис. 20 и табл. 2.7), определяющего энергию связи электрона с ядром атома. Так как строение внешнего электронного уровня повторяется в пределах ряда электронных аналогов, то, следовательно, величина первого потенциала ионизации является периодической функцией, как это показано на рис. 27. Пики потенциалов ионизации совпадают с инертными газами, обладающими

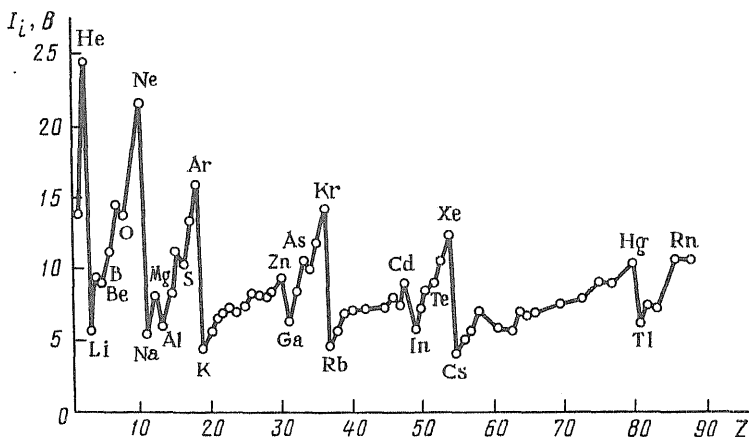


Рис. 27. Зависимость первого потенциала ионизации от порядкового номера элемента

устойчивой электронной конфигурацией, а минимальные значения соответствуют атомам *s*-металлов I группы (Li; Na; K; Rb, Cs).

В пределах периодов наблюдается также скачкообразное изменение потенциалов ионизации для устойчивых конфигураций атомов. Например: Be, Mg — структура s^2p^0 или N, P — структура s^2p^3 .

Величина потенциала ионизации зависит от радиуса атома, который, в свою очередь, зависит от числа электронных уровней и их законченности, так как при наличии «свободных» или вакантных орбиталей радиус атома, как правило, возрастает. В табл. 2.11 приведены радиусы атомов 4-го периода, имеющих одинаковое строение внешнего электронного уровня, но отличающихся по строению внутренних электронных уровней.

Таблица 2.11. Зависимость величины радиусов атомов для элементов 4-го периода от строения внутренних уровней

Элемент	Электронная формула атома	Радиус атома, нм	Потенциал ионизации, эВ
K	$3s^23p^63d^04s^1$	0,236	4,32
Ca	$3s^23p^63d^04s^1$	0,128	7,67
Sc	$3s^23p^63d^04s^2$	0,197	6,25
Zn	$3s^23p^63d^{10}4s^2$	0,139	9,37

Радиус атома не является определенной величиной, так как атом ограничен орбиталями, которые, по существу, представляют собой незамкнутое пространство (вероятность пребывания электрона 0,9). Поэтому введено понятие эффективного радиуса атома, за который принимается половина расстояния между атомами, находя-

щимися на минимальном расстоянии друг от друга (в кристалле). Значение эффективного радиуса изменяется в зависимости от плотности упаковки в кристаллах различной системы.

Эффективные радиусы атомов также являются периодической функцией Z (рис. 28).

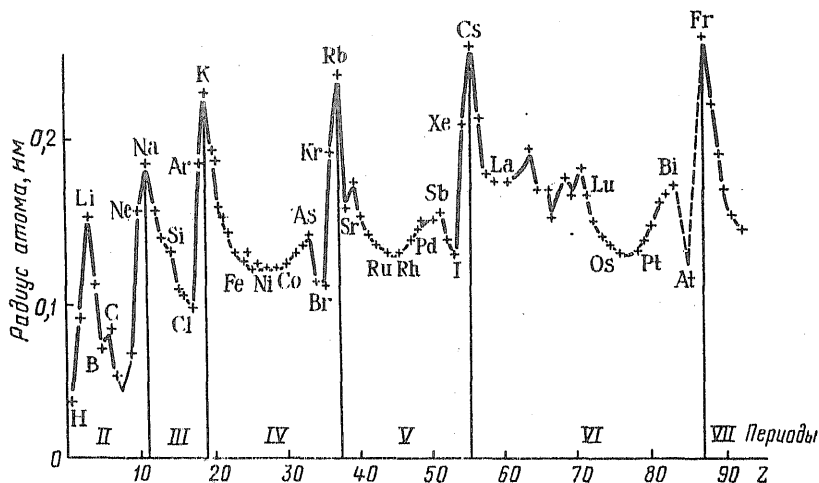
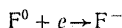


Рис. 28. Зависимость радиуса атома от порядкового номера элемента

Помимо величины потенциала ионизации на способность образования химической связи и на ее характер влияет *сродство к электрону* данного атома. Если внешний электронный уровень в атоме близок к какой-либо устойчивой системе, то атом может захватывать электроны для приобретения большей устойчивости в виде отрицательно заряженного иона. Например, атом фтора $F^0 1s^2 2s^2 2p^5$ стремится захватить один электрон и получить структуру $F^- 1s^2 2s^2 2p^6$ (Ne):



Работа отрыва электрона от отрицательно заряженного иона, измеренная спектрально или методом Франка и Герца, характеризует сродство к электрону. В табл. 2.12 приведены значения сродства к электрону для некоторых атомов.

Сродство к электрону E и первый потенциал ионизации I_1 определяют химическую активность атома — его окислительные или восстановительные свойства. Захватывая электроны у других атомов, фтор выступает активным окислителем, так как сродство к электрону ($E=3,45$ эВ) у него большое: $F^0 + e \rightarrow F^{-1}$.

Натрий, обладая малым потенциалом ионизации ($I=5,09$ эВ), легко отдает электроны, реагируя с другими атомами, обладающими большим сродством к электрону, и является восстановителем:

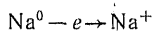


Таблица 2.12. Сродство к электрону атомов некоторых элементов

Элемент	Электронная формула атома	Сродство к электрону, эВ	Электронная формула иона
H	$1s^1$	0,747	$1s^2$
F	$2s^2 2p^5$	3,45	$2s^2 2p^6$
Cl	$3s^2 3p^5$	3,61	$3s^2 3p^6$
Br	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	3,36	$3d^{10} 4s^2 4p^6$
I	$4d^{10} 5s^2 5p^5$	3,06	$4d^{10} 5s^2 5p^6$
O	$2s^2 2p^4$	1,47	$2s^2 2p^{5*}$
S	$2s^2 3p^4$	2,07	$3s^2 3p^5$
Se	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	1,7	$3d^{10} 4s^2 4p^5$
N	$2s^2 2p^3$	0,1	$2s^2 2p^4$
P	$3s^2 3p^3$	0,7	$3s^2 3p^4$
C	$2s^2 2p^2$	1,25	$2s^2 2p^3$
Si	$3s^2 3p^2$	1,63	$3s^2 3p^3$
Be	$2s^2$	-0,6	$2s^2 2p^1$
Li	$2s^1$	0,54	$2s^2$

* Сродство кислорода к двум электронам с образованием иона O^{2-} оценивается как отрицательная величина за счет отталкивания второго электрона отрицательным ионом.

Один и тот же атом в различных реакциях может принимать электроны, проявляя к ним сродство, или отдавать электроны другому атому, у которого сродство к электрону больше. Например, водород проявляет оба свойства в реакциях с различными по характеру элементами:



В 1931 г. Лайнус Полинг ввел обобщенную функцию, которую назвал «электроотрицательностью» (ЭО), позволяющую не только оценивать возможность взаимодействия между данными атомами, но и прогнозировать распределение зарядов или электронных облаков в образующемся соединении.

Такое взаимодействие не может быть определено экспериментально, но Полинг сопоставил энергии образования молекул типа A_2 и B_2 с энергией образования молекул типа AB и, допустив при этом некоторые условности, рассчитал (1932) первую таблицу электроотрицательностей (ЭО), которая неоднократно подвергалась исправлениям в соответствии с новыми данными [размерность ЭО по Полингу — (энергия) $^{1/2}$] (табл. 2.13).

В 1934 г. Малликен предложил другой метод определения ЭО, суммируя первый потенциал ионизации и сродство к электрону. По Малликену, ЭО имеет размерность энергии. При введении постоянного коэффициента ЭО, вычисленные Малликеном, почти совпали с ЭО, рассчитанными по Полингу.

В 1958 г. Олдред и Рохов предложили другой, тоже имеющий ряд допущений («эффективный» заряд ядра) метод расчета ЭО и, по существу, свели его к ЭО, полученным Полингом.

Введение электроотрицательности вызвало ряд дискуссий, но в настоящее время эта функция признана учеными всех стран, в том

Т а б л и ц а 2.13. Электроотрицательность элементов (по Полингу)

Период	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII			IB	IIIB	IVB	V	VIA	VIIA	VIIIA
I	H 2,20																He
II	Li 0,98	Be 1,57															Ne
III	Na 0,93	Mg 1,31															Ar
IV	K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Kr
V	Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb —	Mo 2,16	Tc —	Ru —	Rh 2,28	Rd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te —	Xe
VI	Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,10	Hf —	Ta —	W 2,36	Re —	Os —	Ir 2,20	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,00	Tl 2,04	Pb 2,33	Bi 2,02	Po —	Rn
VII	Fr —	Ra —	Ac —														

числе и СССР. Электроотрицательность представляет собой периодическую функцию (вычисленную в условных единицах), величина которой позволяет оценивать поведение атома данного элемента при химических реакциях, а также влияние этого атома на распределение электронной плотности в уже готовых молекулах. В табл. 2.13 значения ЭО приняты по Полингу (опубликованы в 1961 г.).

Таким образом, основные физико-химические характеристики атома данного элемента: Z — порядковый номер, определяющий заряд ядра; n — главное квантовое число, совпадающее с номером периода и определяющее строение внешних электронных уровней; r_A — радиус атома; I — потенциал ионизации; E — сродство к электрону; ЭО — электроотрицательность.

2.9. СТРОЕНИЕ АТОМНЫХ ЯДЕР И ЯДЕРНЫЕ ПРОЦЕССЫ*

Ядро, в котором сосредоточены почти вся масса атома и весь его положительный заряд (с. 29), является основой каждого атома (Резерфорд).

С открытием изотопии была окончательно установлена возможность колебания величины атомной массы у одного и того же элемента в пределах нескольких единиц. Например, у атома водорода атомная масса может принимать значения 1, 2, 3, а у атома Рb — от 81 до 97 и т. д.

Таким образом, при изучении ядер атомов мы не можем пользоваться понятием средней атомной массы элемента, которая представляет собой среднюю взвешенную величину из атомных масс изотопов данного элемента, и характеризуем каждое ядро двумя величинами: Z — заряд ядра или порядковый номер элемента, M — массовое число или атомная масса изотопа.

Радиоактивный распад элементов U, Ra, Ac (Беккерель, Пьер и Мария Кюри) и закон сдвига (Фаянс и Содди) при α - и β -распаде отчетливо показали, что ядро любого радиоактивного элемента состоит из еще более элементарных частиц и явление радиоактивности есть результат перестройки ядер, сводящийся к изменению числа и характера частиц, входящих в состав ядра (нуклонов).

В 1932 г. советские физики Д. Д. Иваненко и Е. Н. Гапон и независимо от них немецкий физик Гейзенберг предложили протонно-нейтронную теорию строения ядра, отвергая наличие в ядре электронов, как это предполагалось прежде для объяснения явления изотопии.

В 1934 г. Фредерик Жолио-Кюри и Ирен Кюри открыли явление искусственной радиоактивности, возбуждая ядра устойчивых атомов ударом α -частиц с высокой энергией. При этом устойчивое ядро переходило в неустойчивый радиоактивный изотоп другого элемента, который и подвергался распаду (обычно β^+ - и β^- -рас-

* Данный раздел имеет лишь вспомогательный характер и изложен предельно сжато.

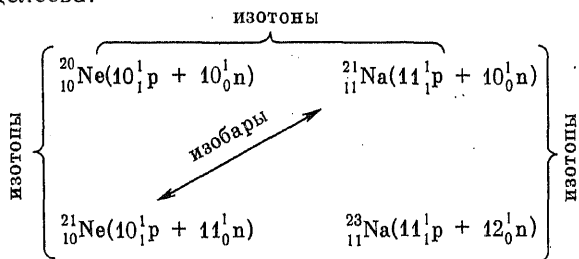
пад). Создание в 1932 г. Лоуренсом циклотрона — прибора, позволяющего ускорять в электрическом и магнитном полях положительно заряженные частицы (${}^3\text{He}$, ${}^2\text{D}$) до высоких энергий (МэВ), открыло широкие возможности для изучения ядерных реакций. С помощью этого прибора был получен поток нейтронов при облучении пластинки Be ядрами тяжелого водорода («бериллиевые лучи»). Таким образом, теория Д. Д. Иваненко и Е. Н. Гапона получила экспериментальное подтверждение.

В настоящее время число известных элементарных частиц, принимающих участие в ядерных процессах, значительно возросло, но мы не будем рассматривать подробно все известные свойства ядер и поэтому можем ограничиться пятью частицами (табл. 2.14).

Таблица 2.14. Основные характеристики элементарных частиц

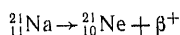
Частица	Обозначение	Заряд, Кл	Масса покоя, кг
Протон	${}^1_1\text{H}$; ${}^1_1\text{p}$; p	$1,60210 \cdot 10^{-19}$	$1,67252 \cdot 10^{-27}$
Нейтрон	${}^1_0\text{n}$; n	Нет	$1,67474 \cdot 10^{-27}$
Электрон	e ; β	$1,60210 \cdot 10^{-19}$	$9,1091 \cdot 10^{-31}$
Позитрон	e^+ ; β^+	$1,60210 \cdot 10^{-19}$	$9,1091 \cdot 10^{-31}$
Фотон	γ	Нет	Нет

Рассмотрим строение некоторых ядер атомов, используя протонно-нейтронную теорию Д. Д. Иваненко и Е. Н. Гапона: Z — заряд ядра — определяет число протонов, а M — массовое число — сумму протонов и нейтронов. Ниже приведена схема четырех ядер элементов Ne и Na, находящихся рядом в периодической системе Д. И. Менделеева:

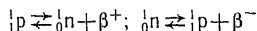


Ядра с одинаковым Z или числом протонов $\{p$ являются изотопами, так как они занимают одно и то же место в периодической системе, а ядра, обладающие одинаковым массовым числом M , — изобары, т. е. частицы с одинаковой массой, но с разными Z . Ядра, обладающие одинаковым числом нейтронов, называются изотонами.

Всякая ли комбинация протонов и нейтронов в ядре одинаково устойчива? Оказывается, нет. На приведенной выше схеме из четырех ядер одно неустойчивое ${}^{21}_{11}\text{Na}$; оно подвергается самопроизвольному распаду или проявляет радиоактивность:



Как же в результате ядерной реакции появляется позитрон, если по теории Д. Д. Иваненко и Е. Н. Гапона в ядре ни электроны, ни позитроны не содержатся? Они образуются на границе раздела ядра за счет перестройки основных частиц — протонов и нейтронов:

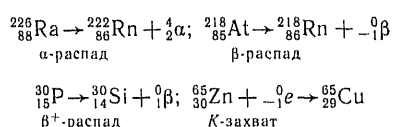


На самом деле эти процессы проходят более сложно с участием и других частиц (нейтрино), которые в нашем кратком изложении мы не рассматриваем.

Электрон, захватываемый протоном, может входить в состав данного атома, находясь на ближайшем к ядру уровне — K , отсюда этот тип ядерного процесса получил название K -захвата.

Ферми, изучая вероятность K -захвата электрона ядром, показал, что при $Z \simeq 140$ вероятность захвата электрона равна ~ 1 , т. е. при $Z > 140$ атом уже существовать не может, так как ядро будет понижать свой положительный заряд.

Возможные типы радиоактивного распада (без учета нейтрино) иллюстрируются следующими ядерными реакциями:



Естественные радиоактивные элементы, в результате распада которых получаются стабильные изотопы свинца, можно объединить в три ряда: ряд актиния, ряд тория и ряд урана.

Преращения элементов на различных стадиях происходят с различной интенсивностью. Интенсивность радиоактивного распада подчиняется закону, который мы подробно рассмотрим при изучении скорости химических реакций (гл. 5). Однако здесь следует привести окончательное решение уравнения скорости радиоактивного распада:

$$x = a(1 - e^{-kt}), \quad (2.27)$$

где x — количество распавшегося вещества; a — исходное количество вещества; t — время; k — константа скорости радиоактивного распада.

Нетрудно увидеть из уравнения (2.27), что $x \rightarrow a$ при $t \rightarrow \infty$, т. е. полный распад данного радиоактивного элемента будет закончен через бесконечно большое время. Время, необходимое для распада данного количества вещества наполовину ($x = a/2$), называемое *периодом полураспада*, равно

$$T_{0,5} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,694}{k}. \quad (2.28)$$

Период полураспада служит мерой интенсивности распада радиоактивного элемента и меняется для разных ядер в очень широких пределах, как это видно из табл. 2.15.

Устойчивость того или иного ядра может быть оценена дефектом массы, эквивалентно преобразующейся в энергию образования этого ядра (Ферми):

$$\Delta E = \Delta m c^2, \quad (2.29)$$

где ΔE — энергия, выделяющаяся при образовании ядра; Δm — разность между массой нуклонов, входящих в данное ядро, и массой ядра; c — скорость света.

Энергии, выделяющиеся при перестройке ядер, колоссальны и сейчас используются в ядерной энергетике. В СССР работают несколько АЭС — атомных электростанций; АЭС советской конструкции построены и для других стран: ГДР, Финляндии, Югославии, и др.

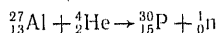
Ядерные реакции и синтез трансурановых элементов представляют собой ядерные процессы, осуществляемые и управляемые человеком. Основной метод возбуждения ядерных реакций осуществляется по схеме: частица → ядро-мишень → новое ядро, новые частицы.

Частицы, которыми бомбардируют ядра-мишени, подвергаются предварительно разгону в различных ускорителях (циклотрон, синхрофазотрон и др.). Наиболее часто используются α -частицы и дейтроны, у которых отношение массы к заряду равно 2, реже используют протон ${}^1_1\text{H}$, у которого отношение массы к заряду равно 1 и поэтому накопление энергии в этом случае относительно меньше. Иногда пользуются ядрами других элементов, которые могут накопить очень большое количество энергии. Соотношение энергий частиц при одинаковых условиях ускорения в магнитных и электрических полях циклотрона таково: протон — 10 МэВ, дейтрон — 20 МэВ, α -частица — 40 МэВ, а ядро атома азота ${}^{14}_7\text{N}$ — 140 МэВ.

Громадные энергии бомбардирующих частиц необходимы для преодоления электрического поля положительно заряженного ядра-мишени и сближения с ним. Наиболее легко проникают в ядра-мишени нейтроны, так как у них заряда нет и электрическое поле ядра на них не действует. Поэтому для этих частиц не требуется ускорения их, которое, вообще говоря, осуществить очень трудно.

Рассмотрим несколько ядерных реакций с участием различных бомбардирующих частиц, в том числе и ядерные реакции получения трансурановых элементов:

1) получение радиоактивного фосфора Фредериком Жолио-Кюри и Ирен Кюри (1934)



2) получение потока нейтронов, «бериллиевые лучи»

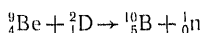
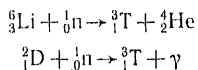


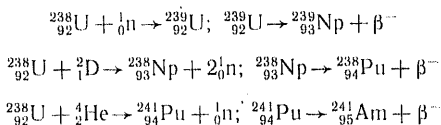
Таблица 2.15. Периоды полураспада некоторых радиоактивных элементов (ряд урана)

Элемент	Тип распада	Период полураспада
${}^{238}_{92}\text{U}$	α	$4,515 \cdot 10^9$ лет
${}^{226}_{88}\text{Ra}$	α	1590 лет
${}^{218}_{86}\text{Rn}$	α	0,019 с
${}^{214}_{84}\text{Po}$	α	$1,5 \cdot 10^{-4}$ с

3) получение трития

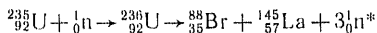


4) получение некоторых трансурановых элементов:



При взаимодействии ядра с нейтроном и другими частицами очень важной характеристикой является *поперечное сечение захвата*, которое определяет вероятность процесса. Поперечное сечение σ измеряется в барнах (1 барн — 10^{-28} м²) и зависит от энергии движущейся к ядру частицы.

Особый вид ядерных процессов — деление ядер. Этот процесс возможен тогда, когда ядро, содержащее определенное соотношение нейтронов и протонов, становится неустойчивым и под воздействием, обычно нейтронов, распадается на два ядра:



Выделяющиеся в этом процессе нейтроны могут вызвать деление следующих ядер. Процесс деления ядер сопровождается громадным выделением энергии, которая может быть использована как для атомной энергетики, так и для производства ядерного оружия.

Изучение строения атомных ядер, радиоактивности и искусственное приготовление радиоактивных изотопов нашло применение в различных областях науки и техники. α -, β^- -, β^+ -, γ -излучение и выделение свободных нейтронов прежде всего оказывают сильнейшее биологическое воздействие на живые организмы, и использование различных ядерных процессов должно производиться в соответствующих условиях и с применением надежной защиты. Мощные дозы излучения существенно влияют на свойства конструкционных материалов и металлов и, как правило, понижая их пластические свойства, делают их хрупкими. Поглощение β^- -, β^+ и γ -излучения создает микродефекты в кристаллах (ближние и дальние пары: вакансии и атом в междоузлии), нарушает связи в неметаллических материалах. Металлы, обладающие меньшим поперечным сечением захвата (σ), в меньшей степени подвергаются воздействию излучения и могут быть использованы для изготовления деталей и узлов ядерных реакторов. Такими являются металлы V, Nb, Ti, Zr и др.

Использование радиоактивных изотопов позволило очень эффективно решить ряд физических проблем и открыть новые явления.

* Сочетаний ядер, образующихся из ядра урана, может быть много (Sr, Mo, Ba, K, Pb, Nb, Sb и др.).

Так, например, изучение процессов диффузии в твердых телах было затруднено необходимостью послойных анализов, что, по существу, приводило к разрушению системы. Введение радиоактивного изотопа позволяет непрерывно вести наблюдение за процессом, определяя изменение концентрации во времени измерением радиоактивного излучения.

Более того, был открыт процесс самодиффузии, т. е. миграции атомов в кристаллах металла, которую вообще каким-либо другим путем определить нельзя.

Методика «меченых» атомов широко используется в металлургии, контролируя переход компонентов и их распределение в процессе плавки металла и его термической обработки.

В области химических реакций этот метод позволяет решить многие вопросы кинетики, равновесия и строения различных сложных веществ.

Радиоактивное излучение заставляет перестраиваться или рваться химические связи, и в активной зоне реактора мы можем получать такие соединения, какие в других условиях получить невозможно.

В машиностроении радиоактивные изотопы применяются для изучения износа трущихся пар (поршневая группа), причем этот метод дает непрерывную информацию без остановки и разборки машин для соответствующих замеров.

Очень широко применяется γ -дефектоскопия металлов, позволяющая обнаруживать пороки металла (поры, трещины) без разрушения изделий. Большой диапазон энергии γ -излучения у различных изотопов позволяет подобрать соответствующее излучение для контроля изделий из легких сплавов и тяжелых металлов. Применяются радиоактивные изотопы в автоматических устройствах для контроля уровня жидких и твердых материалов в контейнерах, сосудах, печах и т. д.

Во всех случаях применения радиоактивных изотопов необходимо принимать меры предосторожности и защиты от действия радиации, употребляя минимальные дозы радиоактивных веществ, пользуясь высокой чувствительностью современных приборов регистрации.

Вопросы и задачи

1. Определите радиус электронной орбиты атома водорода и скорость электрона на ней при $n=3$.
Ответ. $r=0,477$ нм; $v=7,3 \cdot 10^5$ м/с.
2. Определите радиус электронной орбиты однократно ионизированного атома He при $n=1$.
Ответ. $r=0,0265$ нм.
3. Определите длины волн первых двух линий в видимой части спектра водорода и сопоставьте результат с опытными данными: 656,279 нм и 486,133 нм.
4. Напишите электронные формулы атомов V и P и покажите различие между d - и p -элементами V группы периодической системы Д. И. Менделеева.
5. Напишите электронные формулы атомов кислорода и серы, нарисуйте схематично атомные орбитали, а также покажите различие этих атомов (наличие свободных орбиталей).
6. Сопоставьте строение внешних электронных уровней атомов Ne; Ar; Kr, определите наличие свободных орбиталей и дайте прогноз их химических свойств.

3.1. ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие различных атомов между собой уже давно интересовало химиков, так как в этом заключается сущность всех химических процессов и этим определяется комплекс химических свойств любого элемента.

Особенность процесса образования химических связей между атомами различных элементов состоит в его избирательности. Так, например, атом элемента А может образовывать устойчивую молекулу с атомами элемента Б, но с атомами элемента В он или вообще не вступает в соединение, или образует очень неустойчивые соединения. Следует заметить, что уже алхимические теории привели к понятию «химического сродства» между веществами. Это понятие мы используем и теперь, желая определить возможность реакции, ее направление и полноту протекания в данных физических условиях, но уже определяем его количественно, исследуя изменение термодинамических функций.

Одна из первых попыток объяснения причины взаимодействия атомов между собой за счет электрических сил принадлежит Дэви, который, изучая электролиз, заметил, что металлы выделяются на отрицательном, а неметаллы на положительном полюсе электролизера.

Дэви предположил, что металлы несут на себе положительный заряд, а неметаллы — отрицательный и поэтому первые вступают в химические реакции со вторыми. Попытки Дэви найти эти заряды на простых телах путем их электризации не привели к успеху, и он сам не настаивал на этой гипотезе, не видя ее экспериментального подтверждения.

Берцелиус продолжал развивать идеи электрохимического сродства, но в значительной мере безуспешно, так как большинство соединений, особенно органических, не подчинялось его теории.

Понятие валентности не как количественной характеристики атома в данном соединении, а как его физического свойства было сформулировано А. М. Бутлеровым (1861) в его теории строения химических соединений. Основные положения этой теории сводятся к тому, что валентность атомов стремится к насыщению, что атомы в молекуле располагаются в определенном порядке, и молекулы, совпадающие по своему качественному и количественному составу, могут иметь различные свойства в зависимости от их строения (изомеры). А. М. Бутлеров предложил метод изображения молекул — структурные формулы — и показал, что атомы в молекуле могут влиять друг на друга, даже не будучи непосредственно сое-

диненными. Теория А. М. Бутлерова после неоднократных дискуссий (Кекуле) была признана ведущей, особенно в области органической химии.

Открытие сложности строения атома и его изменчивости (конец XIX и начало XX в.) вызвало к жизни целый ряд теорий химической связи и образования молекул. Было совершенно ясно, что образование химической связи идет только за счет электронов, окружающих атомное ядро, так как заряд ядра и место атома в периодической системе элементов в химических процессах не изменяются. Однако электронная теория валентности оказалась весьма сложной, и прошло много времени, прежде чем она стала современным учением о химической связи.

В 1918—1920 гг. Л. В. Писаржевский выдвинул идею о передаче в процессе химической реакции электронов одними атомами другим или возродил гипотезу электростатического сродства Дэви, но уже не для атомов, а для разноименно заряженных ионов. В 1919 г. эти же идеи независимо были развиты немецким ученым Косселем. Так как далеко не все соединения построены за счет взаимодействия ионов, то эта теория оказалась ограниченной.

В 1916 г. Льюис и Ленгмюр выдвинули так называемую «октетную» теорию химической связи, считая, что всякая перестройка атома объясняется его стремлением принять устойчивую восьмиэлектронную оболочку атома ближайшего инертного газа. Поэтому атомы одинаковых или разных элементов объединяют свои электроны так, чтобы каждый из них имел восьмиэлектронную оболочку, содержащую обобщенные электроны. Пример графического изображения молекул простых веществ дан на рис. 29. Однако объяснения процесса объединения электронов по существу эта теория не дала. Развитие волновой механики атома явилось основой современного учения о химической связи и строения молекул. Причиной возникновения связи между атомами является уменьшение энергии двух или нескольких изолированных атомов при образовании общего, более устойчивого агрегата — молекулы. При соединении атомов между собой их орбитали с одним электроном (незаконченные) образуют общую систему орбиталей молекулы с выделением энергии, так как полученная система имеет большую симметрию и между положительно заряженными ядрами атомов, входящих в состав молекулы, создается большая плотность электронов.

Материал предыдущей главы показывает, что каждый атом представляет собой сложную систему из ядра и электронов, находящихся в различном энергетическом состоянии, способную перестраиваться в за-

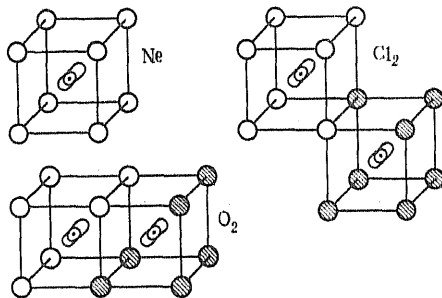


Рис. 29. Строение молекул простых веществ по Льюису и Ленгмюру.

зависимости от энергии возбуждения. Недаром Н. Бор называл состояние электронов в атомах «пляской электронов», понимая под этим их способность реагировать даже на сравнительно малые энергии возбуждения.

Молекулы, образуемые из атомов, способны к возбуждению еще в большей степени, чем атомы, а кванты энергии, вызывающие их перестройку, еще меньше, чем для атомов. Поэтому свойства и строение молекул, образующих простые и сложные вещества, существенно зависят от температуры, так как флуктуация энергии теплового движения вполне достаточна для их перестройки. Даже такие устойчивые молекулы, как H_2 , O_2 , N_2 , распадаются или диссоциируют на атомы при достаточно высоких температурах ($5 \cdot 10^3$ — $10 \cdot 10^3 K$).

Между атомами могут возникать различные взаимодействия в зависимости от их физико-химических характеристик, а главным образом от значений электроотрицательности (ЭО), определяющей ориентировку электронов относительно атомов, уже вошедших в состав молекулы. Основными видами связи можно считать связи, устанавливающиеся между атомами, вступающими в соединение между собой: а) ковалентная неполярная связь; б) ковалентная полярная и в) ионная связь. К основным видам связи следует отнести и металлическую связь, однако она характерна не для замкнутых молекул, а для кристаллов металлического типа. Вообще говоря, ионная связь также характерна для кристаллического состояния веществ.

Образовавшаяся молекула не может в ряде случаев считаться полностью уравновешенной и потерявшей способность образовывать дополнительные связи различного типа: донорно-акцепторную связь, водородную связь и различные межмолекулярные взаимодействия.

Возникновение химической связи между отдельными атомами приводит к образованию замкнутых систем — молекул — или систем незамкнутых, таких, как кристаллы, макромолекулы полимеров и т. д. В данной главе мы будем рассматривать возникновение химических связей между атомами при образовании молекул и их строение.

3.2. КОВАЛЕНТНАЯ НЕПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ

Ковалентная неполярная связь в чистом виде может возникать только между одинаковыми атомами за счет объединения электронов с различными спинами в электронные пары, число которых определяет количество связей в молекуле. Однако понятие ковалентной неполярной связи можно распространить и на объединение различных атомов, если они сходны между собой по электроотрицательности (ЭО).

В основе современного учения о химической связи лежат две теории: теория валентных связей (Полинг) и теория молекулярных орбиталей (Малликен). В современных взглядах на строение моле-

кул сохранились многие положения теории Льюиса, дополненные, естественно, новыми данными по строению атомов. Значительный вклад в учение о химической связи внесли советские ученые Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина.

Возникновение и особенности ковалентной неполярной связи рассмотрим на примере строения самой простой молекулы — молекулы водорода. При сближении двух атомов водорода между ними возникают силы отталкивания одноименных зарядов и силы притяжения разноименных зарядов ядер и электронов. Схематически эти силы представлены на рис. 30. Суммируя энергии сил притяжения и сил отталкивания в зависимости от расстояния между центрами ядер, можно построить график «потенциальной ямы», характеризующий устойчивость данной системы.

Суммарная кривая, приведенная на рис. 31, имеет ярко выраженный минимум, ордината которого характеризует энергию связи $E_{св}$, а абсцисса — равновесное межъядерное расстояние или длину связи r_0 . Напоминаем, что в графиках подобных функций уменьшение расстояния r_0 свидетельствует об увеличении энергии связи. Помимо электрических сил при расчете необходимо учитывать и взаимодействие магнитных спиновых моментов, которые существен-

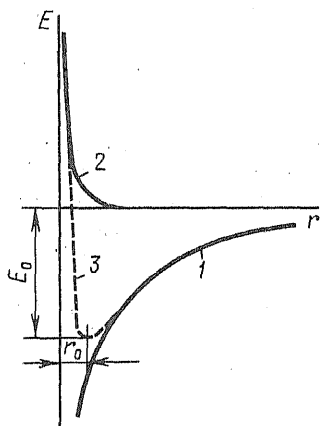


Рис. 31. «Потенциальная яма» при образовании молекул водорода:

1 — энергия притяжения; 2 — энергия отталкивания; 3 — результирующая кривая

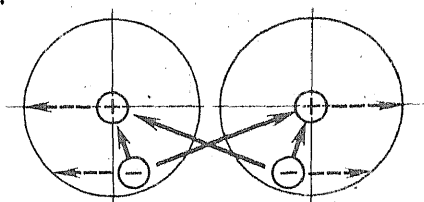


Рис. 30. Силы притяжения и отталкивания при сближении двух атомов водорода

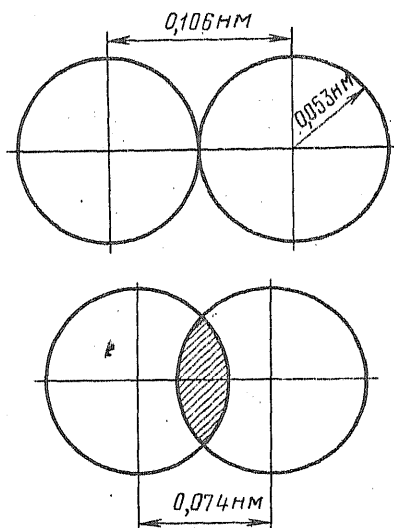


Рис. 32. Образование молекулы водорода при сближении атомов с антипараллельными спинами

но влияют в зависимости от того, одинаковы или различны их знаки. На рис. 32 показано сближение атомов водорода, ограниченных орбиталями $1s^1$ сферической формы с радиусом 0,053 нм, и образование молекулы водорода (при условии антипараллельных спинов у обоих электронов $\uparrow\downarrow$) с межъядерным расстоянием 0,074 нм, что свидетельствует о перекрывании орбиталей. Зона перекрывания орбиталей является местом наиболее вероятного пребывания электронов и находится между обоими ядрами. Это соответствует образованию электронной пары по Льюису.

Метод молекулярных орбиталей (МО) сводится к рассмотрению состояния двух или нескольких электронов относительно двух или более ядер, так как он предполагает, что молекула есть система с обобщенными электронами и ядрами. Расчет подобных систем ведется по уравнению Шредингера с соответствующими допущениями, так как точное решение, как известно (с. 41), можно получить лишь для атома водорода.

В результате исследования таких систем получаются два решения для волновой функции ($\psi+2s$ и $\psi-2s$) и, следовательно, для энергии системы:

1) молекулярная орбиталь, при которой потенциальная энергия системы уменьшается по сравнению со свободными атомами, а система становится более устойчивой, — *связывающая орбиталь*;

2) молекулярная орбиталь, при которой потенциальная энергия системы растет по сравнению со свободными атомами, делая систему неустойчивой, — *разрыхляющая, или разрушающая, орбиталь*.

Энергетическая диаграмма, демонстрирующая данное решение, представлена на рис. 33.

При решении задачи для более сложных молекул может появиться еще один вид орбиталей — несвязывающие, т. е. они сами не образуют связей, но и не влияют на уже образовавшиеся связи.

С точки зрения волновой механики, молекулярная орбиталь (МО) представляет собой часть пространства, вероятность пребывания электронов в которой равна наперед заданной величине.

Молекулярные орбитали, симметричные относительно оси, соединяющей центры атомов, носят название σ -орбиталей. σ -МО, полученные за счет перекрытия атомных s -орбиталей, обозначаются σ_s .

Форма связывающих и разрыхляющих молекул орбиталей показана на рис. 34 в сопоставлении с перекрытием атомных орбиталей.

Так как число электронов на одной орбитали атома, согласно принципу Паули, не может быть более

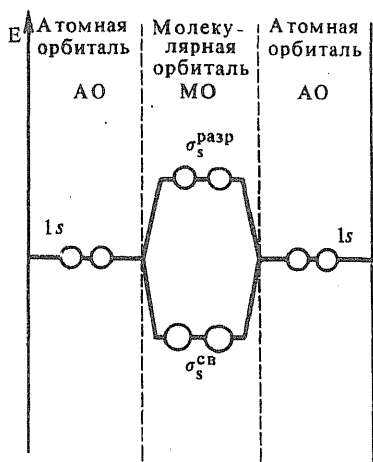


Рис. 33. Энергетическая диаграмма образования молекулы водорода

двух, то и на молекулярной орбитали их тоже не может быть больше двух. Заполнение электронами молекулярных орбиталей в молекуле водорода происходит следующим образом: объединяющиеся в молекулу два атома водорода имеют всего 2 электрона, которые и заполняют наиболее вероятно σ_s^{cb} -молекулярная орбиталь. Заполненная орбиталь обозначается $(\sigma_s^{cb})^2$: верхний индекс — число электронов на МО.

Если рассмотреть вероятность образования молекулы из двух атомов $He\ 1s^2$, то окажется, что это невозможно, так как 4 электрона из двух атомов гелия заполняют и связывающую и разрыхляющую орбитали и энергия связи в молекуле равна нулю:

$$(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_s^{ррар})^2.$$

Число связей n в молекуле можно определить по формуле

$$n = \frac{(\text{число электронов на } MO^{cb})}{2} - \frac{(\text{число электронов на } MO^{ррар})}{2}.$$

Подставив в эту формулу данные для рассмотренного процесса образования молекулы He_2 , получим, что число связей n в этом случае равно 0.

Для иллюстрации образования молекул за счет σ_s^{cb} рассмотрим данные табл. 3.1, в которой приведены характеристики молекул s-элементов I группы, имеющих водородообразное строение. С увеличением главного квантового числа или номера периода уменьшается энергия связи и увеличивается межъядерное расстояние (см. рис. 31).

Таблица 3.1. Основные характеристики двухатомных молекул s-элементов I группы

Атом	Состояние	Молекула	Межъядерное расстояние, нм	Энергия связи, кДж/моль
H	$1s^1$	H_2	0,074	432
Li	$2s^1$	Li_2	0,2672	103,3
Na	$3s^1$	Na_2	0,3078	72,3
K	$4s^1$	K_2	0,3923	49,3

Существование молекул Li_2 , Na_2 и т. д. подтверждается экспериментально по данным спектральных исследований и по определению плотности их паров.

Осесимметричные σ -связи могут возникать не только за счет

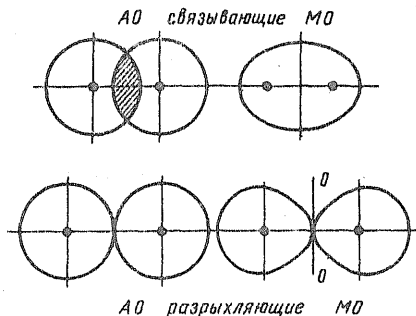


Рис. 34. Связывающие и разрыхляющие молекулярные σ -орбитали

s-орбиталей. Случаи перекрывания атомных орбиталей, приводящие к образованию σ -связей, приведены на рис. 35. Вообще перекрывания атомных орбиталей является более наглядным отображением внутреннего строения молекул, и мы будем в дальнейшем этим пользоваться.

Образование других форм возникает за счет перекрытия орбиталей атомов не по оси, соединяющей ядра атомов. Например, при сближении атомов могут перекрываться p -орбитали, перпендикулярные оси, соединяющей ядра атомов, как это показано на рис. 36. В этом случае связь симметрична относительно плоскости xOy и называется π -связью. Молекулярные орбитали, соответствующие этой форме связи, приведены на рис. 36 как для π_z^{cn} , так и для $\pi_z^{разр}$. Следует отметить, что некоторые авторы считают конфигурации π -орбиталей иными, такими, как они представлены на рис. 37.

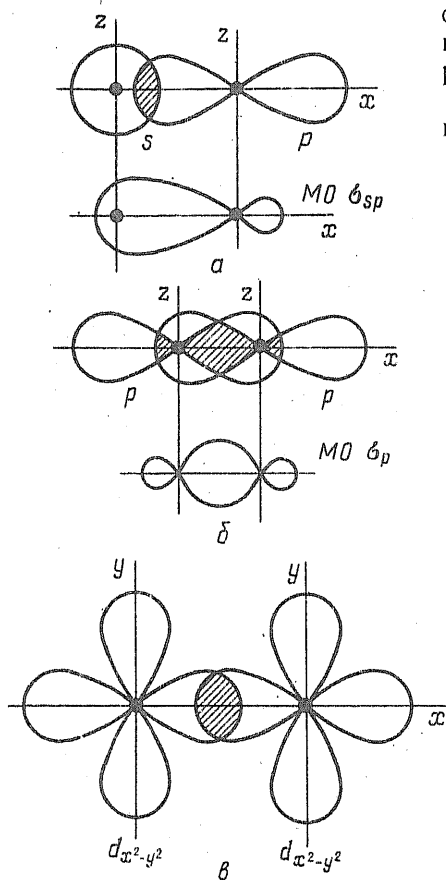


Рис. 35. Возможные случаи (а, б, в) возникновения σ -орбиталей

Случаи перекрывания атомных орбиталей, приводящие к образованию π -связей, показаны на рис. 38.

Существует еще одна форма ковалентной связи — δ , возник-

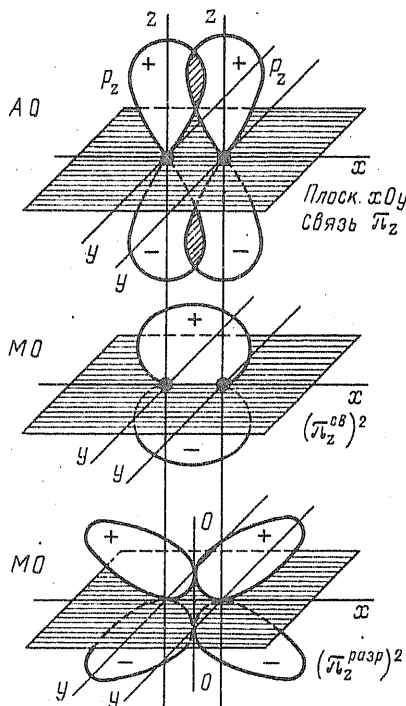


Рис. 36. Возникновение π -связей и формы связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей

кающая между d -орбиталями. Схематически эта связь показана на рис. 39. Связи π и δ обычно возникают как кратные связи, т. е. после возникновения между атомами σ -связи.

Энергетическая диаграмма, характеризующая все виды связей, образованных s и p -орбиталями, приведена на рис. 40. Уровни энергии, приведенные на этой диаграмме, определяют порядок

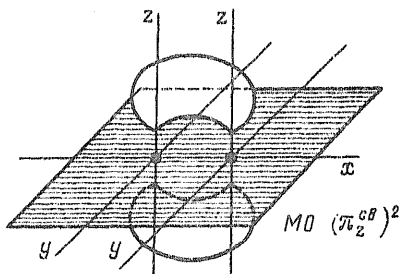


Рис. 37. Иное изображение молекулярной орбитали π

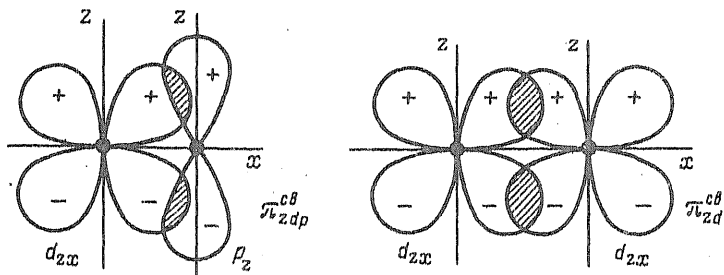


Рис. 38. Возникновение π -связей с участием d -орбиталей

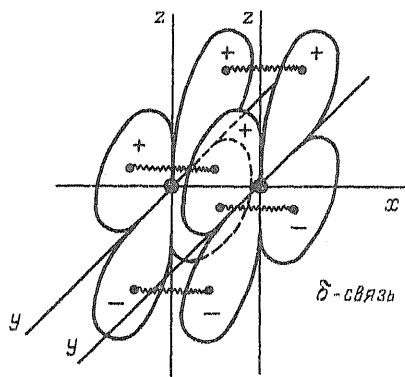
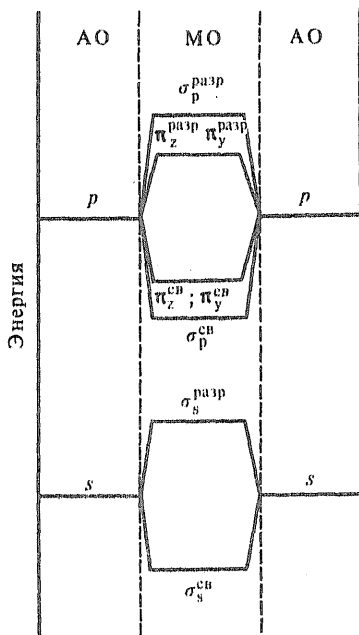


Рис. 39. Образование δ -связи

Рис. 40. Энергетическая диаграмма возможных σ - и π -орбиталей в молекулах



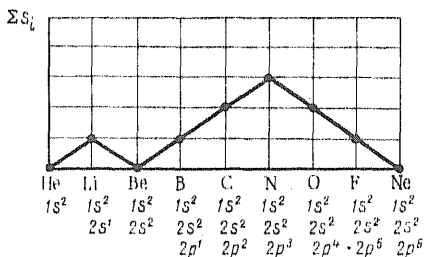


Рис. 41. Суммарные спиновые моменты атомов элементов второго периода (стабильные атомы)

написания электронной формулы данной молекулы в зависимости от числа электронов, входящих в ее состав при соединении атомов между собой.

Рассмотрим возникновение σ - и π -связей на примере образования двухатомных молекул элементов второго периода, так как образование молекулы водорода и невозможность образования молекул гелия мы уже рассмотрели.

Количество ковалентных связей, возникающих между одинаковыми атомами, определяется числом непарных электронов, находящихся на орбиталях атома, или суммарным спиновым моментом всех электронов внешнего уровня атома (правило Гунда).

На рис. 41 приведена диаграмма суммарных спиновых моментов невозбужденных атомов второго периода и дано распределение электронов по подуровням. Как мы увидим дальше, число ковалентных связей, определенных по методу МО, совпадает с приведенным графиком.

Строение двухатомных простых молекул для элементов 2-го периода представлено в табл. 3.2.

Схематическое изображение перекрывания атомных орбиталей и молекулярные орбитали двухатомных молекул элементов второго периода показаны на рис. 42; на рис. 43 приведены значения числа

Т а б л и ц а 3.2. Основные данные по строению двухатомных молекул элементов 2-го периода

Атом	Состояние	Молекула	Число элект-ронов	Формулы МО	Число связей	r_0 , нм	E , кДж/моль
Li	$2s^1$	Li_2	2	$(\sigma_s^{cв})^2$	1	0,2672	103,3
Be	$2s^2$	Be_2	4	$(\sigma_s^{cв})^2 (\sigma_s^{pазр})^2$	Нет	—	—
B	$2s^2 2p^1$	B_2	6	$(\sigma_s^{cв})^2 (\sigma_s^{pазр})^2 (\pi_{2,y}^{cв})^1$	1*	0,1589	288
C	$2s^2 2p^2$	C_2	8	$(\sigma_s^{cв})^2 (\sigma_s^{pазр})^2 (\pi_{2,z}^{cв})^2 (\pi_{2,y}^{cв})^2$	2	0,13117	629
N	$2s^2 2p^3$	N_2	10	$(\sigma_s^{cв})^2 (\pi_{2,y}^{pазр})^2 (\pi_{2,z}^{cв})^2 (\pi_{2,y}^{cв})^2 (\sigma_p^{cв})^2$	3	0,10976	940
O	$2s^2 2p^4$	O_2	12	$(\sigma_s^{cв})^2 (\sigma_s^{pазр})^2 (\pi_{2,z}^{cв})^2 (\pi_{2,y}^{cв})^2 (\sigma_p^{cв})^2 (\pi_{2,y}^{pазр})^1 (\pi_{2,y}^{pазр})^1$	2**	0,12074	494
F	$2s^2 2p^5$	F_2	14	$(\sigma_s^{cв})^2 (\sigma_s^{pазр})^2 (\pi_{2,y}^{cв})^4 (\sigma_p^{cв})^2 (\pi_{2,y}^{pазр})^4$	1	0,1418	150
Ne	$2s^2 2p^6$	Ne_2	16	$(\sigma_s^{cв})^2 (\sigma_s^{pазр})^2 (\pi_{2,z}^{cв})^4 (\sigma_p^{cв})^2 (\pi_{2,y}^{pазр})^4 (\sigma_p^{pазр})^2$	Нет	—	—

* Молекула B_2 имеет неспаренные электроны (магнитные свойства), поэтому вместо $(\pi_{2,y}^{cв})^2$ вводим две не полностью заполненные орбитали $(\pi_{2,y}^{cв})^1 (\pi_{2,y}^{cв})^1$, эквивалентные одной связи.

** Молекула O_2 парамагнитна и поэтому тоже должна содержать неспаренные электроны на орбиталях $(\pi_{2,y}^{pазр})^1 (\pi_{2,y}^{pазр})^1$.

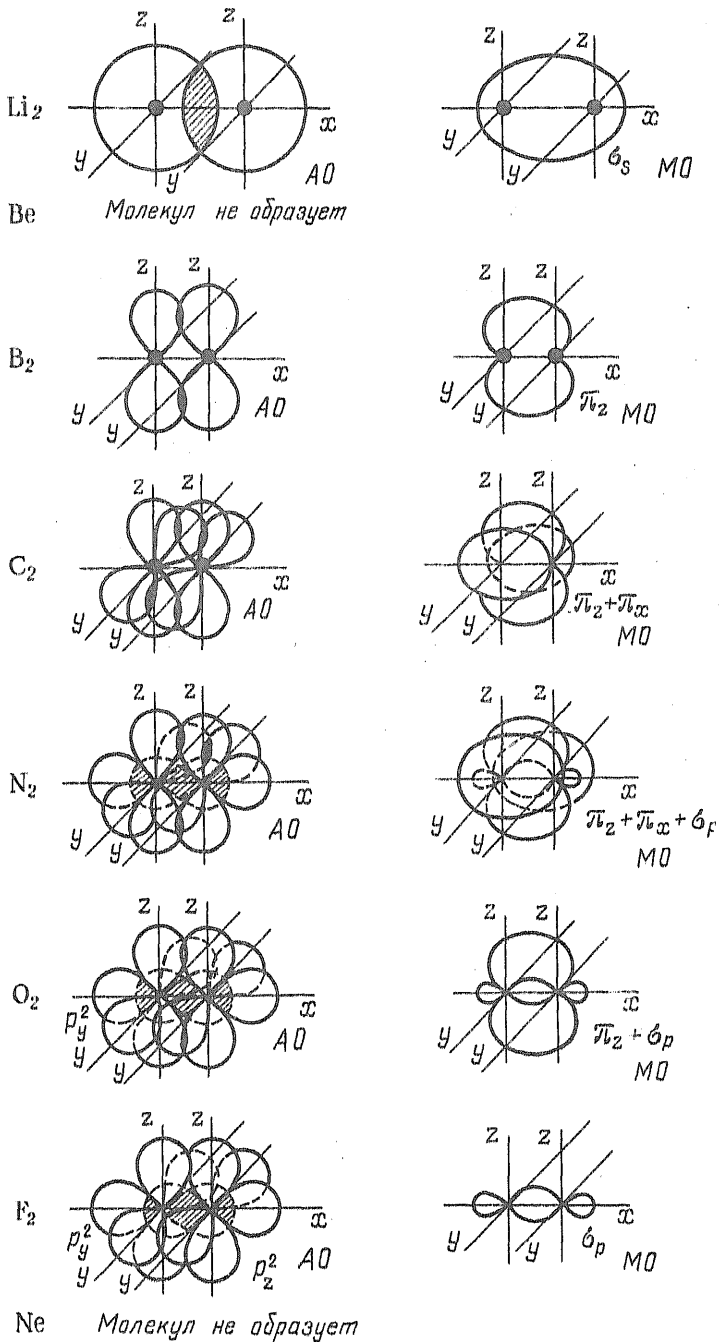


Рис. 42. Схема строения простых молекул элементов второго периода

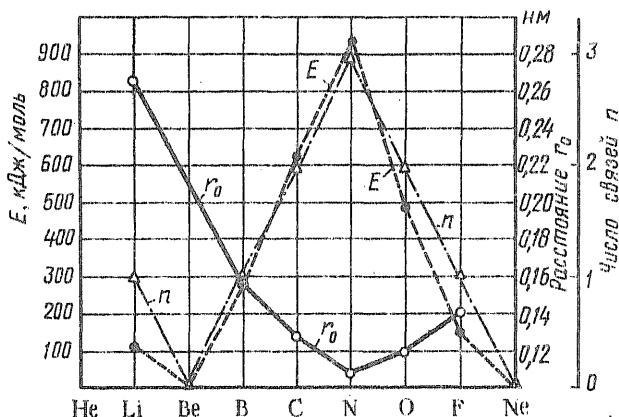


Рис. 43. Число связей, межъядерное расстояние и энергия связи в простых молекулах второго периода

связей (совпадение с рис. 40), межъядерного расстояния r_0 (нм) и энергии связи (кДж/моль), причем опять наблюдается обратная связь между r_0 и E .

3.3. НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ И ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

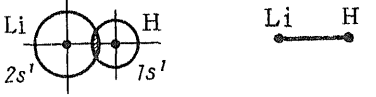

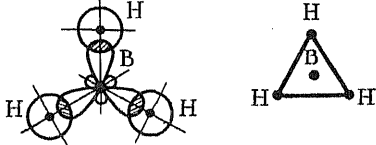
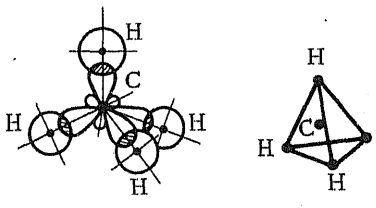
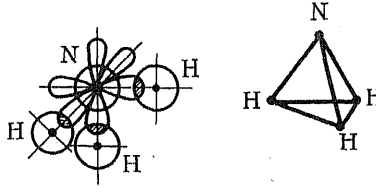
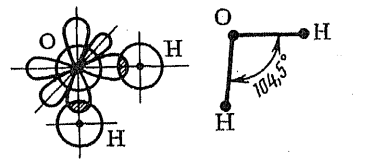
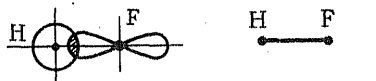
Молекулы простых веществ, состоящие из двух атомов, строение и связи которых мы рассмотрели, являются простейшим случаем, так как они линейны и их энергия связи определяется только расстоянием между центрами образующих их атомов.

Если в состав молекулы входит несколько атомов, то их пространственное расположение определяется направленностью химических связей, которая зависит от ориентации атомных орбиталей в стабильном или возбужденном атоме (гибридизация), вступающем в реакцию. В результате взаимодействия атомов могут образовываться молекулы не только линейные, но и плоские или пространственные. Простейшие случаи образования молекул различной конфигурации рассмотрим на примере образования соединения с водородом элементов II периода системы Д. И. Менделеева, допуская для упрощения, что различие в электроотрицательности не влияет на форму и симметрию орбиталей, а также не учитывая частных свойств гидридов бора (димер B_2H_6) и бериллия $[(BeH_2)_x]$. В табл. 3.3 приведены структуры молекул водородных соединений элементов 2-го периода и их геометрическая характеристика.

Для молекулы воды угол $104,5^\circ$ вместо 90° между орбиталями атома кислорода получается за счет взаимного отталкивания атомов водорода, входящих в состав молекулы воды.

Принятая математическая модель строения молекул получила в последнее время существенное экспериментальное подтверждение. После открытия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) стало

Т а б л и ц а 3.3. Молекулы водородных соединений элементов 2-го периода

Соединение	Строение	Тип
LiH		Линейная
BeH ₂		Линейная трехцентровая
BH ₃		Плоская треугольная
CH ₄		Объемная тетраэдрическая
NH ₃		Объемная тригональная
H ₂ O		Плоская угловая
HF		Линейная

возможным измерять не только расстояния между ядрами атомов, входящих в состав молекулы, но и их взаимное расположение (углы). Совпадение строения молекулы, определенное методом химических связей, с фактическим строением, найденным экспериментально (ЯМР), для очень большого числа вещества является доказательством справедливости современного учения о химической связи. Таким образом, теория строения молекулы А. М. Бутлерова получила дальнейшее развитие и физическую основу.

(Более сложные случаи строения молекул см. далее.)

3.4. КОВАЛЕНТНАЯ ПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ

Ковалентная полярная связь возникает между атомами элементов, обладающих различной электроотрицательностью ЭО. При этом молекулярные орбитали искажаются, так как электроны смещаются к более отрицательному элементу и, при сохраняющейся электрической нейтральности молекулы, в ней появляются центры положительных и отрицательных зарядов, молекула становится диполем. Например, молекула LiH полярная, так как $\text{ЭО}_{\text{Li}} = 0,98$, а $\text{ЭО}_{\text{H}} = 2,2$ условных единиц. Электрон Li оттянут к атому водорода больше, и водород в составе молекулы получает отрицательный заряд $-\delta$, а литий — положительный заряд $+\delta$. На рис. 44, а изображена схема такой молекулы и условно показана искаженная форма молекулярной орбитали MO . Мы разобрали простейший пример, являющийся подтверждением общего правила: *при образовании химической связи между атомами с различной электроотрицательностью электронное облако смещается к атому с большей ЭО и в результате этого молекула приобретает характер электрического диполя, так как центры положительного и отрицательного зарядов не совпадают при сохранении общей нейтральности.*

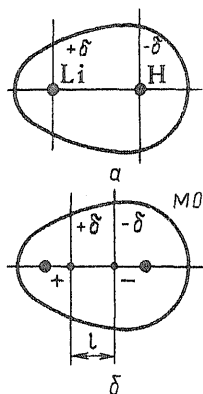


Рис. 44. Форма молекулярной σ -орбитали для полярной молекулы LiH (а) и возникновение дипольного момента полярной молекулы (б)

Молекулы такого типа называют *полярными*. Полярные молекулы обладают *электрическим моментом диполя*, величина которого сильно влияет на свойства полярных молекул и веществ, построенных из таких молекул. Полярные молекулы поляризуются в электрическом поле, устанавливаясь по силовым линиям поля, ориентируются в электрических полях, создаваемых ионами в растворах, взаимодействуют между собой, замыкая свои электрические поля. Электрический момент диполя образуется за счет смещения центров положительного и отрицательного зарядов на некоторую величину l , называемую длиной диполя (рис. 44, б). Экспериментально электрический момент диполя определяется сразу как произведение:

$$\mu = el, \quad (3.1)$$

где e — величина заряда; l — расстояние между центрами зарядов. Однако, определяя сразу величину электрического момента диполя, мы не знаем ни величины заряда e , локализованного в полярной молекуле, ни расстояния между центрами l .

Принимаем e равным заряду электрона ($1,6021 \cdot 10^{-19}$ Кл), и тогда получаем приведенную длину диполя l , которая является условной величиной. Значения электрических моментов для некоторых связей между разнородными атомами приведены в табл. 3.4.

Не следует путать электрический момент связи и электрический момент молекулы, так как в молекуле могут существовать несколько связей, электрические моменты которых суммируются как векторы.

Таблица 3.4. Электрические моменты связей

Связь	$\mu \cdot 10^{29}$ Кл · м	Связь	$\mu \cdot 10^{29}$ Кл · м	Связь	$\mu \cdot 10^{29}$ Кл · м	Связь	$\mu \cdot 10^{29}$ Кл · м
O—H	0,521	C—C	0	C—H	0,132	C—I	0,594
N—H	0,548	C=C	0	C—Cl	0,676	C—S	0,369
C=O	0,891	C≡C	0	C—Br	0,673	C—N	0,201

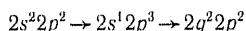
Кроме того, на величину электрического момента молекулы могут влиять магнитные поля орбиталей, содержащих электронную пару, — «неподеленные» электроны. Большое влияние на полярность молекулы оказывает ее симметрия.

Например, молекула метана CH_4 (см. табл. 3.5) обладает высокой степенью симметрии (центрированный тетраэдр), и поэтому векторная сумма электрических моментов связей ($\mu = 0,132 \times 10^{-29}$ Кл · м) (табл. 3.4) равна нулю:

$$\vec{\sum} \mu_{\text{св}} = 0.$$

Если заменить водородные атомы на атомы хлора и получить молекулу CCl_4 , у которой электрический момент связи $\mu = 0,676 \times 10^{-29}$ Кл · м, т. е. в пять раз больше, то результат останется прежним, так как молекула CCl_4 обладает таким же строением.

Связь $\text{C}=\text{O}$ обладает электрическим моментом $\mu = 0,891 \times 10^{-29}$ Кл · м, однако линейная молекула CO_2 является неполярной до тех пор, пока ее структура не исказится под действием других молекул (например, H_2O). Структура линейной молекулы CO_2 , в которой атом углерода гибридизован частично:



представлена на рис. 45. Однако моменты связей, обладая различными знаками, дают общий электрический момент, равный нулю:

$$\vec{\sum} \mu_{\text{св}} = 0$$

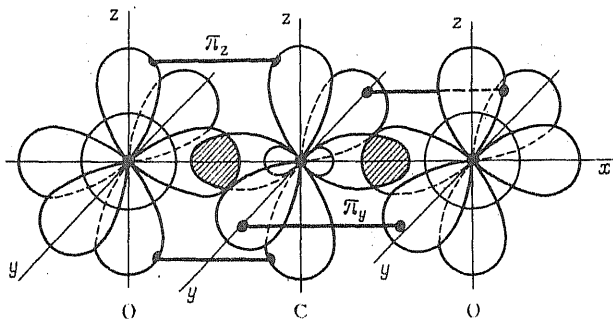


Рис. 45. Схема строения молекулы CO_2

Влияние «неподеленных» пар на величину электрического момента молекулы можно иллюстрировать примером возникновения полярности в молекулах NH_3 и NF_3 , имеющих одинаковое строение и близкие электрические моменты связей $\text{N}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{F}$. Рассмотрим исходные данные:

$$\text{NH}_3 \quad \Theta_{\text{O}_\text{N}} = 3,04; \quad \Theta_{\text{O}_\text{H}} = 2,20.$$

В образовавшейся связи центр отрицательного заряда сдвинут к азоту (N^-), а центр положительного заряда — к водороду (H^+). Электрический момент молекулы $\mu_{\text{NH}_3} = 0,488 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

$$\text{NF}_3 \quad \Theta_{\text{O}_\text{N}} = 3,04; \quad \Theta_{\text{O}_\text{F}} = 3,98.$$

В образовавшейся связи центр отрицательного заряда у фтора (F^-), а центр положительного заряда у азота (N^+). Электрический момент молекулы $\mu_{\text{NF}_3} = 0,066 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Большое расхождение в общих электрических моментах молекул NH_3 и NF_3 можно объяснить влиянием «неподеленной» пары электронов в орбитали атома азота, которое в одном случае увеличивает общий результат, а в другом случае уменьшает, так как знаки электрических моментов N^--H^+ и N^+-F^- обратны.

Таким образом, полярность молекул определяется довольно сложно, так как она учитывает все взаимодействия, которые могут возникнуть в такой сложной структуре, как молекула. Кроме того, полярность молекулы зависит также от размеров и конфигурации молекул. Например, молекула воды более резко проявляет свои полярные свойства (образование гидратов и т. д.), чем молекула этилового спирта, хотя электрические моменты у них близки. Значения электрических моментов для некоторых веществ приведены в табл. 3.5.

Т а б л и ц а 3.5. Электрические моменты μ некоторых полярных молекул

Молекула	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл·м	Молекула	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл·м	Молекула	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл·м
H_2	0	HI	0,126	SO_3	0
O_2	0	H_2O	0,607	SF_6	0
N_2	0	H_2S	0,307	CH_4	0
Cl_2	0	NH_3	0,488	CCl_4	0
HF	0,6	PH_3	0,181	CH_3Cl	0,614
HCl	0,35	CO_2	0	CH_2Cl_2	0,518
HBr	0,26	SO_2	0,531	CHCl_3	0,380

Электрический момент полярной молекулы может изменять свою величину под действием внешних электрических полей, а также под действием электрических полей других полярных молекул, однако при удалении внешних воздействий электрический момент принимает прежнюю величину. Некоторые молекулы, неполярные в обычных условиях, могут получать так называемый индуцированный или «наведенный» электрический момент, тоже исчезающий при снятии поля.

Физико-химические особенности полярных молекул определяются их способностью реагировать на внешние электрические поля (электрическая поляризация) и на поля, созданные другими полярными молекулами. В частности, за счет взаимодействия с полярными молекулами воды такие полярные молекулы, как HF, HCl и др., могут подвергаться электролитической диссоциации.

3.5. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Ионная связь является предельным случаем полярной связи, так как при соединении элементов с малой электроотрицательностью (металлы) и высокой электроотрицательностью (кислород, сера, галогены) полярность молекулы возрастает настолько, что электроны атомов металла почти целиком переходят к атомам неметалла. Таким образом, теории, развитые Писаржевским и Косселем, о переходе электрона с атома одного элемента на атом другого в процессе химической реакции находят подтверждение. Ниже приведены электрические моменты соединений, содержащих металлические элементы:

Соединение	LiH	LiClO ₄	KF	KCl	KI	BeF ₂	BeCl ₂	Al ₂ Cl ₆
$\mu \cdot 10^{29}$, Кл·м	1,94	2,57	2,84	2,64	3,04	0	0	0
Соединение	Al ₂ Br ₆		SbCl ₃	SnCl ₄	TiCl ₄			
$\mu \cdot 10^{29}$, Кл·м	0		1,296	0	0			

Наиболее типичными электрическими моментами для характеристики ионной связи обладают соединения лития и калия, так как в этих соединениях влияние симметрии и завершенности строения орбиталей не проявляется. Гибридизация орбиталей у атомов Be и Al приводит к симметричным линейным и плоским молекулам, для которых $\vec{\Sigma}\mu_{св} = 0$. Но в соединении SbCl₃ эта симметрия становится более сложной (см. строение молекулы NH₃, табл. 3.5) и появляется большой электрический момент, так как электроотрицательности Sb и Cl разнятся более чем на единицу. SnCl₄ и TiCl₄ представляют собой неполярные молекулы за счет высокой степени симметрии, но связи имеют ковалентный и полярный характер, так как различие в электроотрицательности этих элементов и хлора очень велико (Ti — 1,54; Sn — 1,96; Cl — 3,16). Резкое различие электроотрицательностей реагирующих элементов приводит к возникновению больших электрических моментов и практически к передаче электрона с одного атома на другой.

Сопоставим однотипные молекулы HF и KF по различию

электроотрицательностей входящих в них атомов и по величине момента:

$$\begin{aligned} \text{молекула HF: } \Delta\text{ЭО} &= -2,2 + 3,98 = 1,78; \mu = 0,6 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м} \\ \text{молекула KF: } \Delta\text{ЭО} &= -0,82 + 3,98 = 3,16; \mu = 2,84 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м} \end{aligned}$$

Молекулы HF — типичные полярные молекулы, способные образовывать димеры главным образом за счет объединения диполей, а молекул KF практически не существует, потому что в результате химической реакции получается кристалл, построенный из ионов K^+ и F^- .

Однако нельзя провести точную границу между ионной связью, основанной только на электростатическом взаимодействии, и ковалентной полярной связью и можно оценивать только степень ионности. Существующие методы физических исследований строения вещества позволяют установить распределение электронной плотности в кристаллах ионного типа, причем оказалось, что нет участков в кристалле, где бы плотность электронов была равна нулю. Это указывает на то, что помимо изолированных положительно и отрицательно заряженных ионов K^+ и F^- еще существует часть атомов K и F, объединенных ковалентными полярными связями и соответствующими общими орбиталями.

Так, например, гидрид лития LiH обладает лишь 80% ионной связью и 20% ковалентной полярной связью; даже такой кристалл, как CsF, — соединение с максимальным различием в ЭО — обладает около 90% ионной связью.

Взаимодействие ионов между собой, основанное на электростатическом притяжении и отталкивании, не является специфически направленным, как в случае образования ковалентных связей, но зависит от упаковки ионов в кристаллах. Строение ионных кристаллов в свою очередь определяется соотношением радиусов входящих в них ионов.

Размер ионов, определяемый их эффективным радиусом (Гольдшмидт, Полинг), позволяет найти их «обобщенный» потенциал:

$$V_0 = \frac{ne}{r}, \quad (3.2)$$

где n — число отданных или принятых электронов; e — заряд электрона; r — эффективный радиус; V_0 — обобщенный потенциал иона.

Вообще говоря, вычисленный обобщенный потенциал иона представляет собой значительную величину, так как радиусы ионов очень малы (нм):

$$V_0 \approx 1,44 \frac{n}{r}, \text{ В.} \quad (3.3)$$

Обобщенный потенциал иона характеризует напряженность электрического поля иона, которая влияет на поведение его в растворах (гидратация, формы диссоциации молекул, комплексные соединения и т. д.) и кристаллах (энергия кристаллической решетки).

Радиусы ионов и их обобщенные потенциалы изменяются закономерно, как это видно из данных табл. 3.6.

Таблица 3.6. Радиусы ионов (по Гольдшмидту) и обобщенные потенциалы

Атом	Ион	Радиус, нм	Потенциал, В	Атом	Ион	Радиус, нм	Потенциал, В
H	H ⁻	0,154	9,35	Li	Li ⁺	0,068	21,17
F	F ⁻	0,133	10,83	Na	Na ⁺	0,098	14,7
Cl	Cl ⁻	0,181	7,96	K	K ⁺	0,133	10,8
Br	Br ⁻	0,196	7,35	Be	Be ²⁺	0,030	96,0
I	I ⁻	0,219	6,58	Mg	Mg ²⁺	0,065	44,3
O	O ²⁻	0,145	19,8	Ca	Ca ²⁺	0,094	30,6
S	S ²⁻	0,190	15,3	Al	Al ³⁺	0,045	96,0
Se	Se ²⁻	0,202	14,3	Si	Si ⁴⁺	0,038	171,5

Обобщенные потенциалы положительно заряженных ионов, как правило, выше отрицательно заряженных ионов. Высокие потенциалы таких ионов, как Be²⁺, Al³⁺ и Si⁴⁺, указывают на усиление амфотерных и кислотных свойств гидроксидов. В частности, обобщенные потенциалы ионов определяют возможность явления поляризации в ионных молекулах, т. е. искажения формы ионов и взаимных расстояний под действием электрических полей.

Поляризующее действие иона зависит от величины обобщенного потенциала, и чем он выше, тем большее влияние оказывает данный ион на соседний ион в молекуле. Схематически поляризующее действие иона показано на рис. 46. Наиболее сильным поляризующим

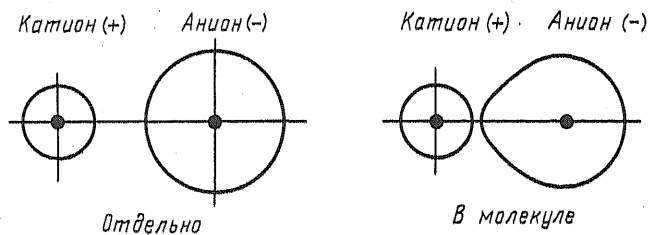


Рис. 46. Схема поляризации ионов

действием обладают положительно заряженные ионы *d*-металлов, имеющие иногда при малых радиусах высокие заряды. В частности, этим объясняется соответствующая окраска растворов солей.

Процесс поляризации обычно приводит к ослаблению степени ионности связи и приближению ее к полярной ковалентной связи.

3.6. ОБРАЗОВАНИЕ ДРУГИХ ВИДОВ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Рассмотренными тремя основными видами химической связи (ковалентная неполярная, ковалентная полярная и ионная) далеко не

исчерпываются все возможности взаимодействия элементарных частиц между собой.

Различных видов химической связи довольно много, и в пределах одной молекулы могут встречаться несколько видов связи, накладываясь и взаимно влияя друг на друга.

Большое количество информации, получаемой экспериментальным путем с помощью новых методов исследования строения вещества (молекулярные спектры, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, дифракция электронов и т. д.), позволяет уточнять существующие теории и расчеты. Даже в простых молекулах, построенных за счет ковалентной неполярной связи, иногда получается несовпадение теории с экспериментом. Примером может служить молекула O_2 (см. табл. 3.2), для объяснения парамагнетизма которой приходится допустить или наличие «трехэлектронной» связи за счет взаимодействия электронов неподеленных электронных пар, или миграцию электронов с одной p -орбитали на другую, так чтобы в каждый момент в молекуле кислорода имелись непарные электроны, создающие магнитный момент.

Наличие в молекуле заполненных электронами орбиталей (невалентные), которые не принимали участия в образовании данной молекулы, проявляется в дальнейшем поведении этой молекулы, придавая ей неустойчивость в определенных условиях. Еще в большей степени влияют на устойчивость и постоянство свойств образовавшейся молекулы «свободные» орбитали, на которые могут переходить электроны атомов при возбуждении (см. табл. 2.10).

Поэтому в ряде случаев нельзя считать молекулу химического соединения законченной и устойчивой. Молекулы или отдельные ионы могут образовать новые соединения, объединяясь между собой (комплексные соединения, полимеры и т. д.).

В таких соединениях изменяется строение объединяющихся между собой частиц и получается новое пространственное расположение частиц — координация, а связи, возникающие в этом случае, носят название *координативных связей*.

Впервые координативными связями и строением так называемых комплексных соединений начали заниматься еще в XIX в. швейцарский химик Вернер и датский химик Иёргенсен, синтезировавшие и изучившие строение очень многих комплексных соединений. В России изучением комплексных соединений занимались Л. А. Чугаев, Н. С. Курнаков и ряд других ученых (И. И. Черняев, А. А. Гринберг и др.). Химия комплексных соединений представляет собой очень большой раздел современной химии, имеющей громадное значение при выделении и очистке редких металлов, при аналитических исследованиях. Особенно характерны эти соединения для d -металлов, как мы увидим в дальнейшем (гл. 12).

Комплексные соединения в машиностроительной технологии используются для получения качественных металлических покрытий — гальваностегия, а также при химико-термической обработке металлов и других методах горячей обработки металлов.

Несмотря на очень большой экспериментальный материал и теоретические исследования, природа координативной связи до конца еще не ясна и, по-видимому, еще долго будет представлять собой интереснейший объект для изучения.

Донорно-акцепторная координативная связь. Этот вид связи возникает между уже готовыми молекулами, одна из которых содержит атом (или ион), имеющий неподеленные пары электронов, — *донор*, а другая — атом (или ион) со свободными орбиталями, на которые могут переходить электроны донора, или просто ион с высоким обобщенным потенциалом — *акцептор*.

Таким образом, акцептор оттягивает электронные пары донора, и такое взаимодействие приводит к образованию одной из форм координативной связи и объединяет молекулы между собой, образуя комплексное соединение за счет донорно-акцепторной связи.

Обычно акцептор является ядром или центральным ионом комплекса.

Частицы-доноры после взаимодействия с акцептором ориентируются около него, образуя обычно комплексный ион, заряд которого является алгебраической суммой зарядов всех частиц, в него входящих.

Комплексный ион при написании формулы соединения заключают в квадратные скобки.

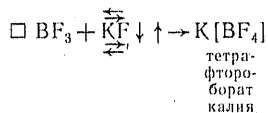
Независимо от характера связи с центральным ионом или ядром комплекса все частицы (ионы или полярные молекулы), называемые *лигандами*, внутри комплексного иона являются равноценными.

*Число лигандов определяет координационное число комплекса и его геометрическую структуру**.

Обычно координационные числа равны 4, 6, реже 2, 3, 7 и создают внутреннюю симметрию комплексного иона, а иногда и нейтрального комплекса.

Комплексный ион в общем комплексном соединении является внутренней сферой комплекса, а ионы, нейтрализующие заряд комплексного иона, входят в состав внешней сферы комплекса и при химических реакциях обмена легко заменяются другими ионами того же знака.

Рассмотрим несколько примеров комплексных соединений, образованных за счет донорно-акцепторной связи, и разберем строение и номенклатуру комплексных соединений:



(\square — обозначение свободной орбитали; $\uparrow\downarrow$ — неподеленной пары электронов).

* Координационное число у одного и того же комплексообразователя может изменяться в зависимости от внешних условий (концентрация лигандов, температура).

Ион фтора имеет три неподеленные электронные пары: одна на 2s-орбитали и две на 2p-орбиталях; кроме того, четвертая электронная пара образовалась во время реакции с атомом К. Атом В в молекуле BF_3 с сильно полярными связями (ЭО бора 2,04; ЭО фтора 3,98) представляет собой как бы центр положительного заряда и имеет свободную орбиталь, которая и оттягивает на себя один из парных неподеленных электронов иона F^- , включая его лигандом в комплексный ион $[\text{BF}_4]^-$. Координационное число равно четырем, и, как показали исследования, ион имеет симметрию тетраэдра. Схематически этот процесс показан на рис. 47. Ион K^+ , составляю-

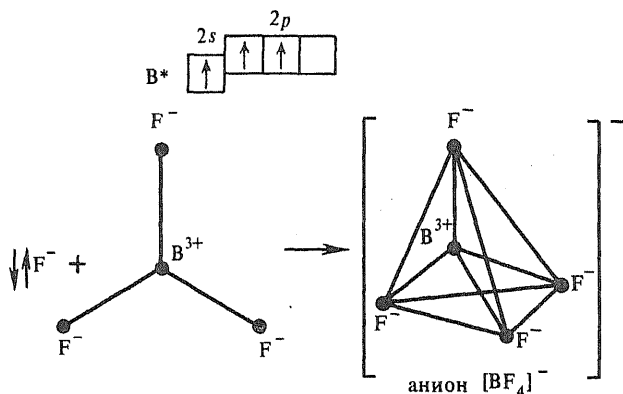
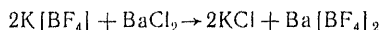
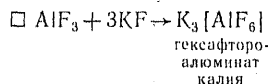


Рис. 47. Схема образования иона фторбората $[\text{BF}_4]^-$

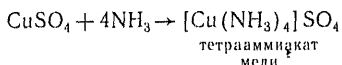
щий внешнюю сферу комплексного соединения, может быть заменен на любой другой катион:



Аналогично идут реакции образования комплексных соединений алюминия, кремния и других p-элементов:

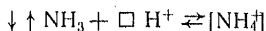


(координационное число 6, симметрия октаэдра):



(координационное число 4, симметрия тетраэдра).

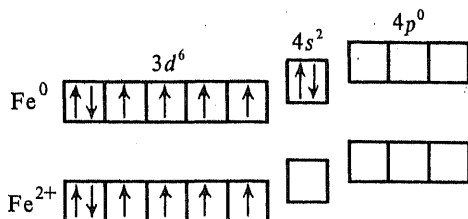
Несколько иначе происходит образование комплексных ионов аммония и его солей. Акцептором по отношению к неподеленной паре электронов у атома N в аммиаке является водородный ион H^+ , однако он входит в состав комплексного иона как лиганд:



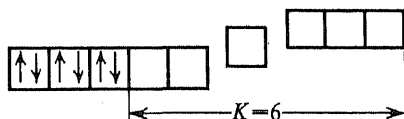
ион
аммо-
ния

(координационное число 4, симметрия тетраэдра). У d -металлов, имеющих высокий обобщенный потенциал иона, комплексообразование происходит сложнее. На донорно-акцепторные связи накладывается сильное электрическое поле центрального иона, заставляющее отрицательные ионы и полярные молекулы ориентироваться по силовым линиям. Поэтому не всегда координационное число точно определяется через свободные орбитали.

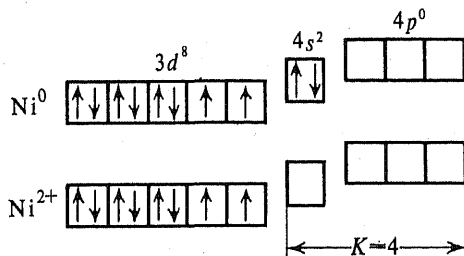
Например, строение внешних электронных уровней атома железа можно выразить следующим образом:



или за счет образования электронных пар:



Таким образом, ион двухвалентного железа обладает шестью свободными орбиталями и его координационное число $K=6$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Строение внешних электронных уровней атома и иона никеля:



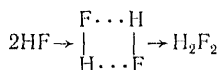
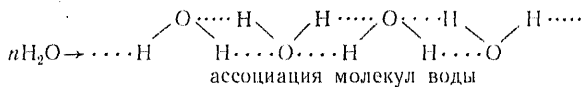
(или 5 за счет образования электронных пар в подуровне d). В самом деле, в комплексных соединениях никеля наблюдается два координационных числа — 4 и 6, однако комплексная соль $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$ — очень устойчивое соединение.

Координационное число 4, характерное для элементов второго периода системы Д. И. Менделеева, обуславливает образование

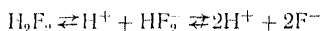
устойчивых комплексных соединений с тетраэдрической конфигурацией ионов и совпадает со структурой полностью гибридизированного атома углерода в молекуле метана: $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$ — фторобериллат натрия; $\text{Na}[\text{BF}_4]$ — фтороборат натрия; CH_4 — метан; NH_4F — фторид аммония. Устойчивость этого координационного числа проявляется также в строении кристаллов.

Водородная связь. Атом водорода, вступая в соединение полярного типа, не утрачивает своей реакционной способности и, обладая очень малыми размерами, создает электрическое поле высокой напряженности и выступает в роли акцептора. Поэтому в соединениях, содержащих полярные связи с участием водорода ($\text{O} - \text{H}$; $\text{N} - \text{H}$; $\text{F} - \text{H}$ и др), возможно образование так называемых *водородных связей*. Энергия водородной связи невелика, и в области высоких температур эти связи практически не существуют.

Примерами проявления водородных связей могут служить следующие процессы:



H_2F_2 — устойчивый димер, и процесс электролитической диссоциации его идет ступенчато:



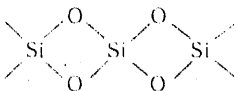
Раньше думали, что процесс ассоциации обусловлен только электростатическим взаимодействием диполей, но в этом случае устойчивость таких соединений была бы ниже, чем наблюдается.

Полимеризация соединений и мостиковые связи. В большинстве случаев твердые неорганические соединения являются полимерами, так как их кристаллы можно считать макромолекулами. В самом простом случае ионного соединения, например NaCl , мы можем рассматривать кристалл как агрегацию очень большого количества отдельных пар ионов Na^+ и Cl^- , причем эти ионы взаимодействуют не только между собой, но и со всеми окружающими ионами, так как электростатическое взаимодействие не является направленным.

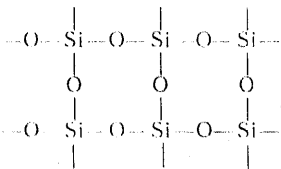
Переход отдельных молекул, построенных за счет ковалентной полярной связи, в макрокристаллы тоже можно рассматривать как некоторый процесс полимеризации. Однако в этом случае будет наблюдаться перестройка связей.

Процесс изменения связей можно проследить при образовании кристаллов SiO_2 . Строение изолированной молекулы SiO_2 похоже на строение молекулы CO_2 , в которой атом углерода (s^1p^3) имеет не полностью гибридизированные орбитали q^2p^2 , образуя с двумя атомами кислорода две σ_{pq} - и две π -связи так, как это было пока-

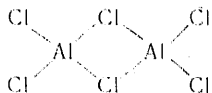
зано на рис. 45. Для SiO_2 в кристаллической или полимерной форме более характерна $s^1p^3 \rightarrow q^4$ гибридизация, соответствующая структуре алмаза, что приводит к образованию цепей с участием кислородных атомов.



или



Возникновение *мостиковых* связей между отдельными молекулами возможно за счет «свободных» орбиталей, какими, например, являются *d*-орбитали у элементов III периода (см. возбуждение атомов, § 2.7). Например, димер Al_2Cl_6 получается из молекулы AlCl_3 за счет перехода части электронов атомов Cl на подуровень *d*:



Межмолекулярные силы взаимодействия. Силы взаимодействия между молекулами, впервые исследованные Ван-дер-Ваальсом, имеют в основном электрическую природу. Взаимодействия между молекулами разного типа различны как по величине, так и по происхождению сил межмолекулярного сцепления.

Так, взаимодействие полярных молекул, обусловленное наличием у них электрических моментов, характеризуется наибольшей величиной и заключается в ориентации электрических диполей, связанной с понижением энергии поля. Силы взаимодействия между полярными молекулами называются *ориентационными*.

При контакте полярных молекул с неполярными в последних возможно возникновение «наведенного», или индуцированного, электрического момента и взаимодействие сведется к предыдущему случаю, но его силы, называемые *индукционными*, будут несколько меньше.

Неполярные молекулы взаимодействуют между собой за счет так называемых «мгновенных диполей», связанных с мгновенным перераспределением зарядов в неполярных молекулах. Как правило, взаимодействие между неполярными молекулами, называемое *дисперсионным*, значительно слабее рассмотренных ранее видов взаимодействия.

Относительную величину ориентационных и дисперсионных сил, действующих между молекулами, можно оценить, например, по температуре кипения жидкостей различного строения. Некоторые данные приведены в табл. 3.7.

Т а б л и ц а 3.7. Температура кипения и величина электрического момента некоторых веществ

Вещество	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл · м	$T_{\text{кип}}$, К	Вещество	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл · м	$T_{\text{кип}}$, К
H ₂	0	20,2	HCl	0,35	187,9
O ₂	0	90,0	HBr	0,26	206
N ₂	0	77,2	NH ₃	0,482	239,5
CH ₄	0	111,6	H ₂ O	0,607	373

Оценить величину индукционного взаимодействия довольно трудно, так как оно специфично проявляется для различных молекул.

При взаимодействии полярных молекул наблюдаются все три типа межмолекулярного взаимодействия.

Вопросы и задачи

1. Не принимая во внимание искажение молекулярных орбиталей за счет полярности связей, нарисуйте схему перекрытия атомных орбиталей при образовании молекул воды, диоксида углерода, аммиака и трехфтористого бора.

2. Что такое «свободная» орбиталь? Почему атомы кислорода и фтора отличаются по своим свойствам от атомов серы и, соответственно, атомов хлора, несмотря на то, что они являются электронными аналогами?

3. Почему алюминий, имея электронную формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, обычно проявляет степень окисления +3? Нарисуйте схему перекрытия орбиталей в молекулах AlF₃ и Al₂O₃.

4. Нарисуйте схему строения PCl₅, полагая, что форма гибридной орбитали сохраняется и при гибридизации *spd*, т. е. с участием свободных *d*-орбиталей.

5. Нарисуйте схему строения молекулы SF₆, исходя из условий предыдущей задачи.

6. Что такое электроотрицательность? Как можно, зная значения ЭО, определить характер связей между атомами H—H, H—F, N—H, Li—H?

7. Каким образом суммируются электрические моменты связей при определении электрического момента молекулы в целом?

8. Разберите процесс образования комплексного соединения K₃[AlF₆] с точки зрения донорно-акцепторной связи.

Глава четвертая

СТРОЕНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА.

КРИСТАЛЛЫ

4.1. ВВЕДЕНИЕ

Любое вещество может находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Наименьшее влияние сил межмолекулярного взаимодействия наблюдается в газообразном состоянии, так как плотность газов мала и молекулы их находятся на больших расстояниях друг от друга. Газы, находящиеся при температурах, значительно превышающих их критическую температуру, и при давлениях ниже критического, мы можем считать «идеальными». К идеальным газам применимы статистика Максвелла — Больцмана и уравнение состояния идеального газа Клапейрона — Менделеева (с. 16). Однако при точных расчетах нужно вносить поправки на межмолекулярное взаимодействие (Рандалл, Льюис). Величины критической температуры (абсолютная температура кипения — Д. И. Менделеев) и критического давления зависят от строения молекул газа. При понижении температуры ниже $T_{\text{крит}}$ и при повышении давления газ начинает конденсироваться и под действием межмолекулярных сил между отдельными молекулами вещество переходит в жидкое состояние.

Процесс конденсации газов сопровождается значительным выделением энергии. В табл. 4.1 приведены критические параметры для некоторых газов.

Таблица 4.1. Критические параметры для некоторых веществ


Вещество	$T_{\text{крит}}, \text{К}$	$\rho_{\text{крит}} \cdot 10^{-5}, \text{Па}$	$\rho_{\text{крит}}, \text{кг/м}^3$	Вещество	$T_{\text{крит}}, \text{К}$	$\rho_{\text{крит}} \cdot 10^{-5}, \text{Па}$	$\rho_{\text{крит}}, \text{кг/м}^3$
H_2	33,1	12,96	31	CH_4	190,9	46,41	162
O_2	154,6	50,77	41	C_2H_6	305,3	48,84	203
CO_2	304,0	73,87	468	C_3H_8	369,8	42,56	220
H_2O	647,2	221,20	320	C_4H_{10}	425,0	38,0	228

Из табл. 4.1 следует, например, что при комнатной температуре баллон с кислородом будет содержать газ ($T_{\text{комн}} > T_{\text{крит}}$) при давлении 15 МПа, а в баллонах с CO_2 или пропан-бутановой смесью ($T_{\text{комн}} < T_{\text{крит}}$) будут содержаться жидкости и давление в них определяется упругостью насыщенного пара, зависящей от температуры.

В жидкости молекулы находятся на малых расстояниях друг от друга и силы межмолекулярного взаимодействия весьма значи-

тельны, что создает очень большое внутреннее когезионное давление (долгое время жидкость считали несжимаемой), увеличивает вязкость жидкостей при течении и создает поверхностное натяжение на границе раздела жидкость — пар. Поверхностное натяжение обуславливает форму жидкостей: жидкость в состоянии невесомости принимает форму идеального шара (максимальный объем при минимальной поверхности). Значения вязкости и поверхностного натяжения для полярных и неполярных жидкостей приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2. Вязкости (η) и величины поверхностных натяжений (σ) для некоторых жидкостей при 20°C

Жидкость	$\eta, \text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н}/\text{м}$	Жидкость	$\eta, \text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н}/\text{м}$
H ₂ O — вода	1,005	72,75	 — NH ₂ — анилин	4,40	43,3
C ₆ H ₆ — бензол	0,652	28,88	CH ₃ OH — метанол	0,597	22,6
C ₆ H ₁₄ — гексан	0,307	18,46	CH ₃ —COOH — уксусная кислота	1,21	27,8

При понижении температуры плотность жидкостей растет, молекулы сближаются и возрастает энергия межмолекулярного взаимодействия; при вполне определенном значении температуры (температура кристаллизации или плавления) вещество переходит в твердое состояние, которое характеризуется упорядоченным расположением частиц в пространстве — кристаллическим строением. Для зарождения кристаллов необходимы некоторые условия: переохлаждение жидкости ниже температуры плавления (доли градусов), появление субмикроскопических центров кристаллизации — зародышей выше критических размеров, которые, постепенно увеличиваясь, превращают жидкость в кристаллическую массу (центрами кристаллизации могут явиться и твердые частицы примесей). Кристаллизация протекает с выделением энергии, но менее значительным, чем при конденсации. Процессом кристаллизации можно управлять, и этим пользуются в технологии, получая мелкокристаллические или крупнокристаллические структуры, а также выращивая монокристаллы. При очень большом переохлаждении жидкости с большой вязкостью (кремнезем, силикаты и алюмосиликаты) могут перейти в стекловидное состояние, в котором сохраняется неупорядоченная структура. Этим, например, пользуются при изготовлении стекол или ситаллов (частично закристаллизованное стекло)

Кристаллы можно получать, минуя жидкое состояние, путем конденсации пара на охлажденной стенке (подложка). Так наносят металлические слои на различные материалы — вакуумное напыление.

4.2. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Обычно твердое тело характеризуется тем, что оно стремится сохранить не только свой объем, но и приданную ему форму (стержень, пластина и т. д.). Из этого определения, которое охватывает все тела, обычно называемые твердыми, следует выделить кристаллические тела, форма которых обусловлена их внутренним строением, в отличие от квазитвердых тел — стекол (которые можно рассматривать как жидкости с бесконечно большой вязкостью), полимерных материалов и т. д.

Кристаллические вещества могут представлять собой один кристалл — монокристалл — или соединение большого числа кристаллических зерен — поликристаллы (металлы), но во всех случаях они проявляют свои особые свойства: постоянная температура плавления, анизотропность (рис. 48 и 49).

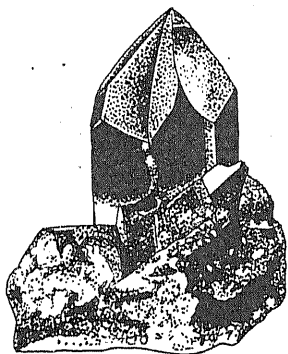


Рис. 48. Кристалл SiO_2

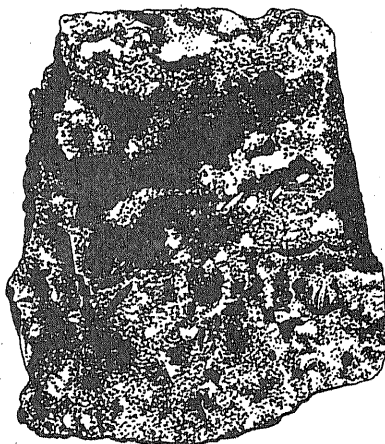


Рис. 49. Поликристалл ванадия

Анизотропией кристаллов называют различие их свойств в зависимости от направления относительно осей симметрии, поскольку кристалл представляет собой симметричную фигуру. В поликристаллических телах (металлы) анизотропия проявляется слабее, так как кристаллические зерна могут быть ориентированы хаотично, — псевдоизотропия. В определенных условиях, а именно при пластической деформации, поликристаллические металлы проявляют свою анизотропность. Квазитвердые тела этим свойством не обладают и являются изотропными. Некоторые данные по анизотропии металлических кристаллов приведены в табл. 4.3.

Кристаллом является твердое тело, ограниченное плоскими гранями, пересекающимися под определенными углами. Форма кристаллов характеризуется не столько соотношением сторон, сколько двугранными углами, возникающими между пересекающимися плоскими гранями.

Таблица 4.3. Коэффициент линейного расширения (α) и удельное сопротивление (ρ) параллельно и перпендикулярно главной оси симметрии для монокристаллов некоторых металлов (комнатные температуры)

Металл	$\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$		$\rho \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$	
		⊥		⊥
Mg	26,4	25,6	3,37	4,54
Zn	63,9	14,1	5,83	5,39
Cd	52,6	21,4	7,65	6,26
Sn	30,5	15,5	13,3	9,05

Одно и то же вещество, кристаллизуясь в различных условиях, может образовать кристаллы различной формы — *полиморфизм*.

Так, например, полиморфизмом обладает диоксид кремния SiO_2 , образующий 6 различных форм кристаллов: α - и β -кварцы, α - и β -тридимиты, α и β -кристобалиты.

Различные вещества могут образовать одинаковые формы кристаллов, обладающие при этом разным составом, — *изоморфизм*. Так, например, двойные соли (так называемые квасцы) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются в одной и той же системе и могут свои кристаллы наращивать на кристаллы других квасцов. Такой двухслойный кристалл приведен на рис. 50.

Различные формы кристаллов можно систематизировать изучая их геометрию и симметрию. Е. С. Федоров (1890) систематизировал кристаллы на основе их симметрии и разработал методы количественной оценки степени симметрии по осям, плоскостям и центрам симметрии и их порядку.

Порядком оси симметрии является число повторений геометрических элементов при повороте фигуры относительно этой оси на угол $2\pi = 360^\circ$. Например, для такой элементарной фигуры, как куб, можно найти оси симметрии четвертого и второго порядков; такие же оси симметрии определяют собой и другую фигуру —

октаэдр. На рис. 51 показаны оси четвертого (а) и второго (б) порядков для куба и октаэдра, но для куба число осей второго порядка гораздо больше (6). Однако степень симметрии этих фигур совпадает.

Плоскость, делящая кристалл на две зеркально отображающиеся части, называется *плоскостью симметрии*. На рис. 52 видно, что плоскости симметрии для куба и для октаэдра аналогичны.

Центр симметрии, совпадающий у куба с его геометрическим центром, также характеризует симметрию кристалла.

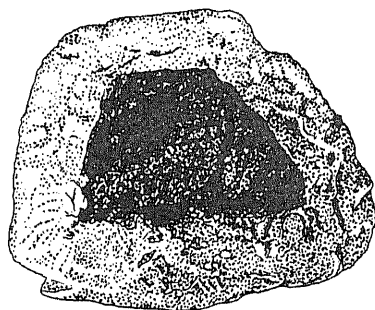


Рис. 50. Пример изоморфизма $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

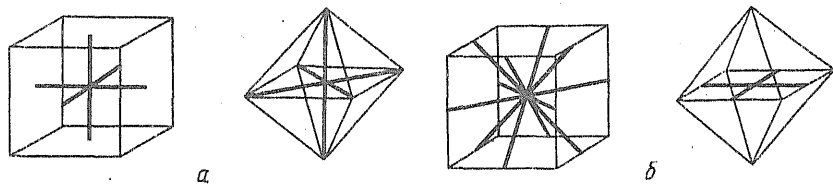


Рис. 51. Оси симметрии четвертого (а) и второго (б) порядков в кубе и в октаэдре

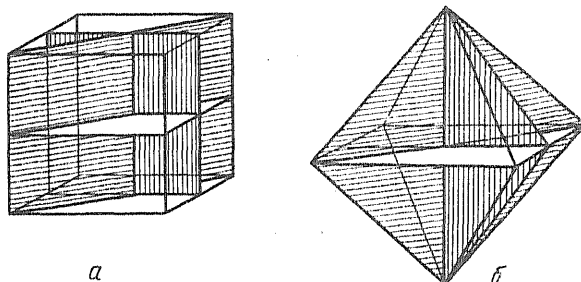


Рис. 52. Плоскости симметрии в кубе (а) и в октаэдре (б)

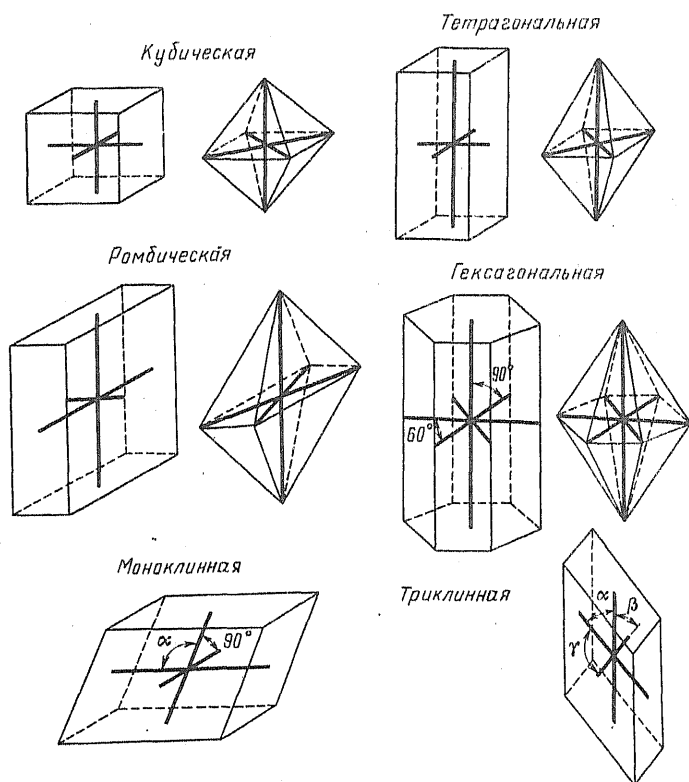


Рис. 53. Кристаллические системы по Е. С. Федорову

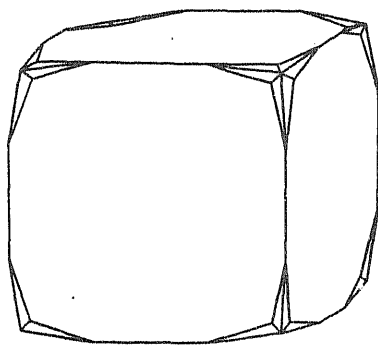


Рис. 54. Модификация куба — кристалл CaF_2

Кристаллические системы Е. С. Федорова характеризуются взаимным расположением осей (углы между ними) и соотношением их длин. На рис. 53 приведены кристаллические системы, причем каждой системе соответствуют две формы — призматическая и бипирамидальная. В пределах каждой системы могут быть модификации за счет усложнения форм граней, но при сохранении элементов симметрии, что в конечном итоге дает колоссальное разнообразие внешних форм кристаллов. Пример такой модификации для куба приведен на рис. 54, на котором схематически изображен кристалл флюорита CaF_2 .

Так как кристаллических веществ очень много, то изучение их геометрических структур и свойств, зависящих от геометрии кристалла, развилось в особую науку — кристаллографию, основы которой были заложены Е. С. Федоровым. Внешняя форма кристалла является отображением его внутренней структуры, созданной взаимным расположением частиц в пространстве.

Так как кристаллических веществ очень много, то изучение их геометрических структур и свойств, зависящих от геометрии кристалла, развилось в особую науку — кристаллографию, основы которой были заложены Е. С. Федоровым. Внешняя форма кристалла является отображением его внутренней структуры, созданной взаимным расположением частиц в пространстве.

4.3. ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Связь между формой макро- или микрокристалла и его внутренним строением, определяемым распределением элементарных материальных частиц в пространстве, удалось установить после открытия рентгеновских лучей.

При прохождении через кристалл узкого параллельного пучка рентгеновских лучей наблюдается их дифракция и интерференция (Лауэ, 1912). На регистрирующей фотопластинке кроме центрального пятна появляется большое количество пятен, расположение которых характерно для данного кристалла и угла поворота его к направлению рентгеновского луча. Схема опыта представлена на рис. 55, а фотография пятен на фотопластинке — на рис. 56.

В 1913 г. У. Г. и У. Л. Брэгги предложили уравнение, связывающее расстояние между плоскостями в кристалле, вызывающими явление интерференции, длину волны рентгеновского луча и угол между направлением луча и плоскостью кристалла (рис. 57):

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (4.1)$$

где λ — длина волны рентгеновского луча; d — расстояние между плоско-

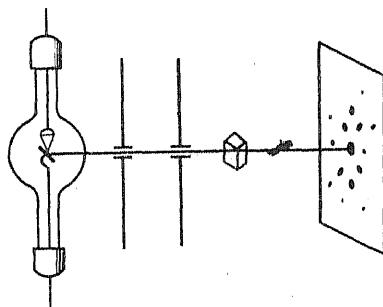


Рис. 55. Схема опыта Лауэ

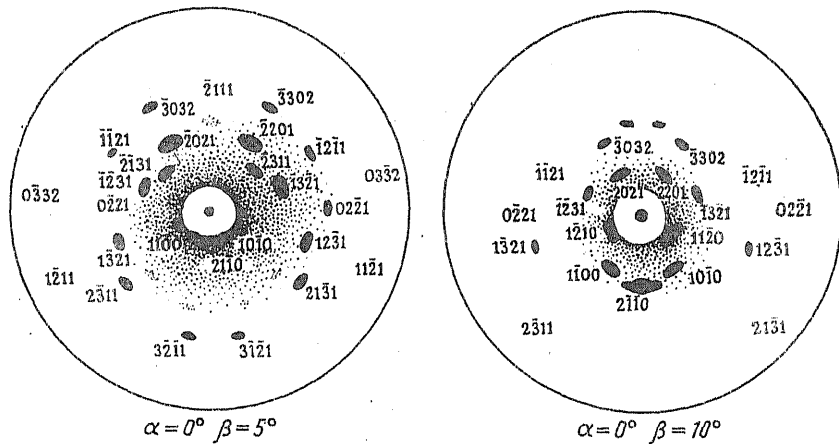


Рис. 56. Рентгеновский снимок кристалла Mg

стями; Θ — угол между лучом и плоскостями, или угол скольжения; n — целое число (условие усиления лучей).

Длина волны рентгеновского луча зависит, как известно, от материала антикатада (с. 29).

Восстановив по фигурам интерференционных пятен (см. рис. 56) расположение в пространстве частиц, вызвавших дифракцию, можно сделать вывод о внутреннем строении кристалла.

Вывод уравнения Брэггов сводится к выяснению условий интерференции рентгеновских лучей от частиц, составляющих плоскости в кристалле. Условие усиления интерферированного луча: *разность хода лучей должна быть равна целому числу длин волн*. Луч 1 возбуждает атом А и уходит под углом Θ от плоскости. Луч 2 возбуждает атом В и частично атом С, лежащий в следующей плоскости. Суммируют излучение атомов С и В и лучи интерferируют.

Луч 1 проходит до точки А расстояние ВЕ (точка лежит на фронтальной плоскости), а луч 2 проходит расстояние АС + ВС. Следовательно, условие усиления

$$n\lambda = AC + CB - BE. \quad (4.2)$$

Вычисляем разность хода лучей, зная расстояние между плоскостями d и угол Θ :

$$AC = CB = \frac{d}{\sin \Theta}; \quad BE = AB \cos \Theta;$$

$$AB = 2AD = 2d \operatorname{ctg} \Theta.$$

Подставляем все значения в уравнение разности хода лучей:

$$\begin{aligned} n\lambda &= \frac{2d}{\sin \Theta} - 2d \operatorname{ctg} \Theta \cos \Theta = \\ &= 2d \sin \Theta. \end{aligned} \quad (4.3)$$

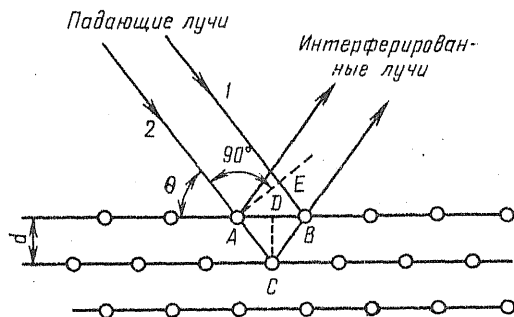


Рис. 57. Кристалл как дифракционная решетка, вызывающая интерференцию лучей Рентгена (схема)

В настоящее время благодаря значительному усовершенствованию методов рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа для исследования не используют крупные, идеально сформированные кристаллы, а, наоборот, берут тонкодисперсные порошки (метод Дебая — Шеррера) и получают сразу на одной пленке статистическую картину распределения пятен в виде колец и полос, расположенных на определенных расстояниях друг от друга. Результат исследования кристаллов алюминия приведен на рис. 58.

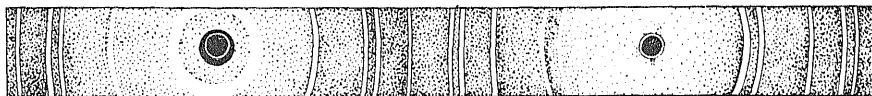


Рис. 58. Рентгенограмма кристаллов алюминия

Таким образом, внутреннее строение кристаллов представляется как система атомов, определенным образом расположенных в пространстве, — *кристаллическая решетка*.

Элемент кристаллической решетки, или *элементарная ячейка*, — геометрическая фигура, образованная материальными частицами, расположенными определенным образом в пространстве, мысленно выделенная из общего тела кристалла.

Последнее добавление в формулировке необходимо потому, что кристаллическая решетка не представляет собой сумму изолированных кристаллических ячеек (например, кубов), а каждая частица, входящая в данную ячейку, одновременно принадлежит и окружающим ее кристаллическим элементам.

Оказалось, что число форм кристаллических ячеек меньше, чем форм макрокристаллов, так как скорость распространения этих ячеек по осям симметрии может быть различной, что и приводит к построению различных по форме макрокристаллов. Плоская грань кристалла может представлять собой ступенчатую поверхность, образованную слоями кристаллических ячеек, но она кажется нам идеально гладкой, так как высота этих ступенек измеряется нанометрами. Исходя из внутреннего строения кристалла, можно дать другое определение кристаллического тела: *кристалл — часть пространства, заполненная параллельной трансляцией геометрического элемента, называемого элементарной ячейкой*.

Рассмотрим элементарную ячейку простого куба и определим ее основные характеристики (рис. 59, а). Важнейшей характеристикой куба является величина его ребра a . Однако не всегда расстояние между его плоскостями d , заполненными материальными частицами и вызывающими дифракцию и интерференцию рентгеновских лучей [уравнение (4.1)], равно величине ребра: $d = a$. В кубе можно провести несколько плоскостей (рис. 59, б и в). Их индикация определяется числом пересечений с осями координат: это плоскости 100, 110 и 111. Если рентгеновские лучи падают перпендикулярно плоскости 100 (рис. 60, а), то они встретят 2 плоскости и расстояние между плоскостями будет равно d_{100} ; если перпендику-

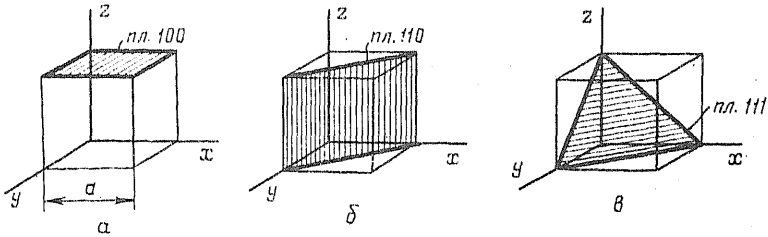


Рис. 59. Рентгенографические плоскости в простой кубической решетке

лярны плоскости 110, то $d_{110} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$, так как плоскостей будет уже 3 и расстояние между плоскостями равно половине диагонали грани куба (рис. 60, б), а если лучи будут падать перпендикулярно плоскости 111, то они встретят уже 4 плоскости и расстояние между этими плоскостями равно $d_{111} = \frac{a\sqrt{3}}{3}$ (рис. 60, в).

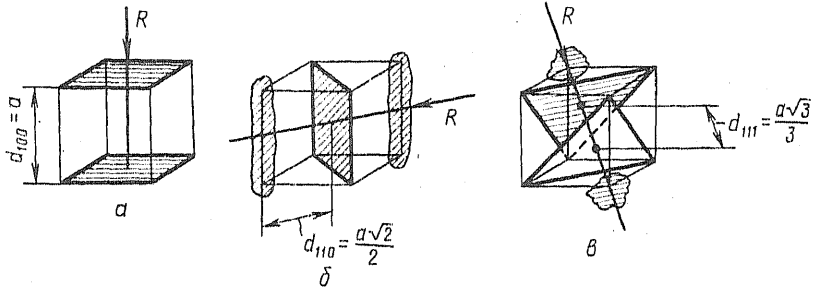


Рис. 60. Схема встречи рентгеновских лучей с плоскостями в кристалле кубической системы

Отношение обратных величин d_{100} , d_{110} и d_{111} является характеристикой для данного типа кристаллической решетки:

$$\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}. \quad (4.4)$$

Это соотношение, постоянное для данной решетки, в конечном итоге определяет отношение расстояний на рентгенограмме кристалла (рис. 60).

Вторая важная характеристика любой элементарной ячейки — координационное число: *координационным числом называется число одинаковых частиц, расположенных на кратчайшем расстоянии от данной частицы (число ближайших соседей)*.

Найдем координационное число для простого куба на рис. 61. Этот куб выделен из общего тела кристалла. На кратчайшем расстоянии от частицы А, равно a , расположены, как мы видим, 6 частиц, т. е. координационное число равно 6.

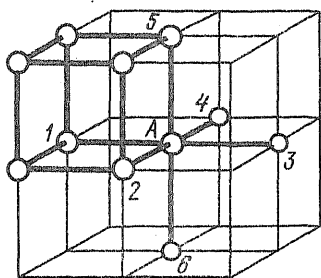


Рис. 61. Нахождение координационного числа K и числа частиц для построения элементарной кристаллической ячейки

Другой характеристикой элементарной ячейки является *число частиц, необходимое для ее построения*. Как можно видеть на рис. 61, каждая частица, находящаяся в вершине куба, принадлежит одновременно 8 кубам, сходящимся в одной точке (A), а следовательно, на данный куб приходится только $1/8$ ее часть. Вершин в кубе 8, и для построения данного куба требуется только одна частица: $n = (1/8)8 = 1$.

Зная число частиц, необходимых для построения элемента кристаллической решетки, массу этих частиц и плотность кристалла можно определить сторону куба, а следовательно, и значения d , входящих

в уравнение Брэггов, а это, в свою очередь, было необходимо для определения длины волны λ рентгеновских лучей, получаемых от различных антикатодов. Если бы этого не было сделано, то Мозли не смог бы открыть свой закон.

В самом деле, зная систему кристаллической решетки и элементарной ячейки, число частиц, необходимое для построения, их массы и плотность кристалла, можно определить все геометрические размеры. Для кубических форм элементарных ячеек эта задача решается наиболее просто.

Если число частиц n , а масса их A/N , где A — атомная масса, а N — постоянная Авогадро, то масса элементарной ячейки будет $m = nA/N$. Объем элементарной ячейки выразим через плотность кристалла ρ , и он будет равен кубу стороны: $v = (nA/\rho N) = a^3$. Отсюда величина ребра куба

$$a = \sqrt[3]{\frac{nA}{\rho N}}. \quad (4.5)$$

Элементарный куб — тип NaCl , $n = 1$; $K = 6$. В узлах элементарной ячейки находятся ионы Na^+ и Cl^- : $n = (1/8)4\text{Na}^+ + (1/8)4\text{Cl}^- = (1/2)\text{NaCl}$, т. е. требуется половина молекулы для построения ячейки:

$$a = \sqrt[3]{\frac{M_{\text{NaCl}}}{2\rho N}}. \quad (4.6)$$

Для кристалла NaCl $\rho = 2,164 \cdot 10^3$ кг/м³; $M_{\text{NaCl}} = 58,5$ кг/кмоль; постоянная Авогадро $N = 6,02 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹. Подставляем данные в уравнение (4.6) и получаем

$$a = \sqrt[3]{\frac{58,8 \text{ кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}}{2 \cdot 2,164 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}}} = 2,814 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,2814 \text{ нм}.$$

Объемно центрированный куб — тип CsCl . В этом случае $K = 8$; $n = (1/8)8 + 1 = 2$. При построении ячейки также нужно учесть, что

в узлах элементарной ячейки находятся ионы Cs^+ и Cl^- . Тогда $\text{Cs}^+ + \text{Cl}^- = \text{CsCl}$ или уравнение (4.5) для этого случая будет

$$a = \sqrt[3]{\frac{M_{\text{CsCl}}}{\rho N}} \quad (4.7)$$

На рис. 62 показаны элементарные ячейки NaCl и CsCl . Для элементарных ячеек, имеющих форму, отличную от куба, необходимо ввести дополнительный геометрический коэффициент, учитывающий форму при вычислении объема. (Это будет показано при расчете металлических кристаллов.)

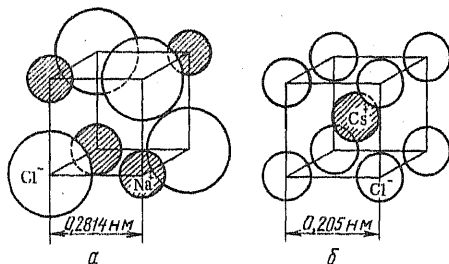


Рис. 62. Элементарная кристаллическая ячейка:
а — каменной соли NaCl ; б — CsCl

4.4. ВИДЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК КРИСТАЛЛОВ ПО ХАРАКТЕРУ ЧАСТИЦ И ЭНЕРГИЯМ СВЯЗЕЙ

Частицами, из которых построены элементарные ячейки, могут быть атомы, молекулы, ионы и атомы металлов, связанные между собой металлической связью. Мы различаем следующие типы кристаллических решеток: атомные, молекулярные, ионные и металлические.

Атомные решетки построены из атомов, связанных между собой ковалентными неполярными связями. Эти химические связи определяют геометрию кристаллов и энергию кристаллической решетки, которая характеризует прочность и устойчивость данного кристалла. Так как строение атома периодично, то, казалось бы, и строение кристаллов тоже должно быть периодичным, но это выполняется не строго, поскольку атомы могут перестраивать свои орбитали при различных степенях возбуждения и таким образом изменять свои химические связи. Это ведет к образованию различных форм кристаллов — полиморфизму или аллотропическим модификациям у данного элемента. У его электронных аналогов, находящихся в разных периодах, возможно возникновение других форм связи за счет наличия другого числа свободных орбиталей.

Координационное число атомной решетки должно зависеть от распределения электронов внешнего уровня и количества валентных орбиталей. Это хорошо учитывает правило Юм-Розери, которое можно представить следующим образом:

$$K = 8 - N, \quad (4.8)$$

где K — координационное число, N — номер группы в периодической системе Д. И. Менделеева. Так, например, кристаллы иода, находящегося в VII группе и имеющего электронную формулу s^2p^5 , по Юм-Розери, должны иметь координационное число, равное 1.



Рис. 63. Цепочный кристалл кислорода

В действительности кристаллы иода состоят из отдельных молекул I_2 , связанных между собой межмолекулярными силами. Кристаллы иода очень непрочны и легко при нагревании переходят в пар (сублимация), состоящий из молекул I_2 . По существу, кристаллы иода следует отнести к молекулярным кристаллам.

Кристаллы кислорода, которые по правилу Юм-Розери имеют $K=2$, представляют собой цепочные структуры (рис. 63). Сера, атомы которой имеют свободные орбитали и могут возбуждаться, дает уже две аллотропические формы — моноклинную и ромбическую серу, кристаллы которых образованы за счет дополнительных связей. Однако сера имеет и другие кристаллические формы, образованные цепочками из атомов серы, подобно кислородным (рис. 63).

Кристаллы азота с координационным числом 3 ($K=8-5$) тоже очень непрочные ($t_{пл} = -209,86^\circ\text{C}$), а его электронный аналог фосфор образует или молекулярную решетку из молекул P_4 , в которой сохраняется координационное число 3 (рис. 64, а), — белый фосфор, или образует красный фосфор переменной структуры и только при особых условиях (500К и 1,2 ГПа) образует черный фосфор Бриджмена, также имеющий слоистую структуру с координационным числом 3. Структура черного фосфора показана на рис. 64, б.

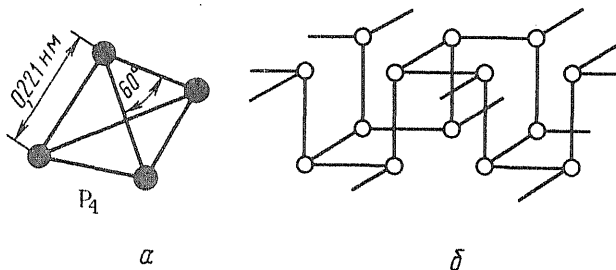


Рис. 64. Кристаллическая структура фосфора

Наиболее типичными атомными кристаллами являются кристаллы алмаза. При кристаллизации углерода его атомы находятся в состоянии s^1p^3 и орбитали их полностью гибридизованы. Координационное число кристалла алмаза 4, что также соответствует правилу Юм-Розери. Кристаллическая решетка алмаза представляет собой центрированный тетраэдр, который можно отнести к кубической системе, так как он вписывается в куб, а макроформа кристаллов алмаза представляет собой модифицированный куб.

Элементарная ячейка алмаза довольно сложна. Она представляет собой гранецентрированный куб, в который еще дополнительно вписано 4 атома углерода. Число частиц, необходимое для построения такой элементарной ячейки, $n = (\frac{1}{8})8 + (\frac{1}{2})6 + 4 = 8$. Координационное число 4, так как в данном случае оно равно числу

гибридных орбиталей атома углерода. Формы гибридных орбиталей, связи между углеродными атомами в кристалле алмаза и элементарная ячейка алмаза приведены на рис. 65, *a*, *b*, *в*, *г*.

Однако кроме алмаза, обладающего наибольшей твердостью из всех твердых тел (за счет очень малых межатомных расстояний — 0,154 нм), углерод образует кристаллы графита. В его решетку входят тоже возбужденные атомы углерода, но с не полностью гибридными орбиталями, вследствие чего расстояния между атомами в кристаллической решетке графита (в плоскости и межплоскостном расстоянии) различны и в результате графит оказывается очень мягким, легко скалываемым по плоскостям спайности. Графит применяется в машинах как высокотемпературная смазка, в то время как алмазные резцы обрабатывают самые твердые материалы.

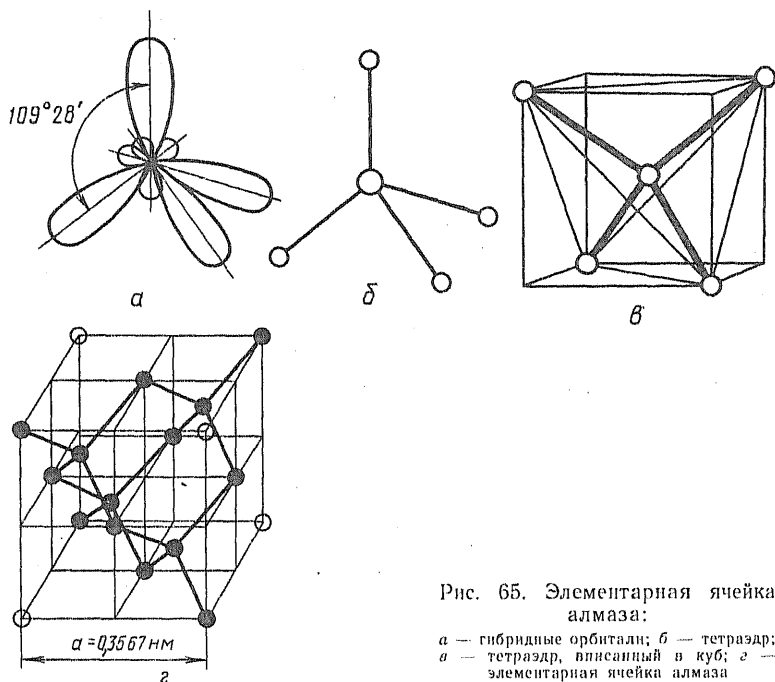


Рис. 65. Элементарная ячейка алмаза:

a — гибридные орбитали; *б* — тетраэдр;
в — тетраэдр, вписанный в куб; *г* —
 элементарная ячейка алмаза

Не полностью гибридный атом углерода и кристаллическая решетка графита приведены на рис. 66.

Кристаллы графита более устойчивы, чем кристаллы алмаза, которые при нагревании около 1000°C (без доступа воздуха) переходят в графит. Кристаллы графита проводят электрический ток по типу полупроводников $\frac{d\rho}{dT} < 0$, так как не все связи между атомами углерода строго локализованы и миграция связей создает условия полупроводимости.

Третья кристаллическая модификация углерода — карбин — об-

разует гексагональную решетку из цепочек, образованных атомами углерода. Расстояние между атомами углерода в карбине очень мало (0,1284 нм). Карбин обладает также полупроводниковыми свойствами. Схема цепочки атомов углерода в карбине показана на рис. 67.

Для значений координационного числа, больших чем 4, правило Юм-Розери не применяется, так как в этом случае начинают доминировать другие формы связи, а именно металлическая связь.

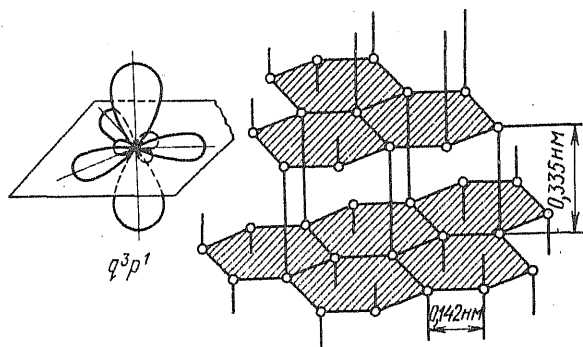


Рис. 66. Кристаллическая структура графита

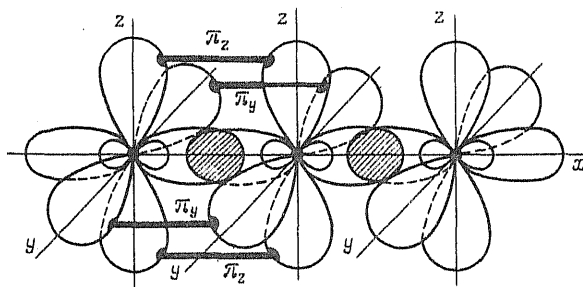


Рис. 67. Цепочная структура кристаллов карбина
 $\text{--C}\equiv\text{C--C}\equiv$

Молекулярные кристаллы представляют собой молекулы, соединенные силами межмолекулярного взаимодействия, включая и другие дополнительные виды связей (см. с. 85). Кристаллы молекулярного типа характерны для органических веществ, а также и других, в молекулы которых входят атомы с близкими значениями электроотрицательностей (так как в противном случае будет проявляться также связь ионного типа). Молекулярные кристаллы сложные.

Ионные кристаллы построены из отдельных разномыменно заряженных ионов. Энергия ионных кристаллических решеток должна создаваться за счет электростатических сил взаимодействия, однако, как это было указано ранее (с. 83), ионной

связи в чистом виде не бывает и между ионами в какой-то степени сохраняется также ковалентная связь.

Кроме того, между ионами возникает явление поляризации, что также влияет на энергию ионной кристаллической решетки.

Для идеальной ионной решетки А. Ф. Капустинским получено уравнение для расчета энергии одного моля кристалла:

$$U = 107,133 \frac{z_1 z_2}{r_1 + r_2} \sum n \text{ (кДж/моль)}, \quad (4.9)$$

где z_1 и z_2 — валентность ионов; r_1, r_2 — радиусы ионов для координационного числа 6, нм; $\sum n$ — число ионов в молекуле.

Расчет энергии кристаллических решеток различных соединений дает величины 700—1000 кДж/моль, что, вообще говоря, близко совпадает с опытными данными.

Геометрические формы кристаллов простых неорганических соединений (галидов, оксидов) обычно не очень сложны и определяются соотношением радиусов ионов. В присутствии ионов с большим обобщенным потенциалом, вызывающим поляризацию, происходит усложнение кристаллической решетки.

Наиболее простыми кристаллическими решетками ионного типа являются решетки NaCl и CsCl, рассмотренные нами ранее (см. рис. 62). Однако в кристаллах веществ, содержащих комплексные ионы, структура элементарных ячеек может быть очень сложной.

Также очень сложными структурами обладают кристаллы, построенные за счет весьма устойчивого координационного числа 4, характерные для диоксида кремния и его многочисленных соединений. Хотя эти вопросы относятся к химии силикатов, здесь следует обратить на них внимание, так как керамические материалы получили сейчас широкое применение в машиностроении и приборостроении.

Атом кремния (структура внешнего электронного уровня s^2p^2), возбуждаясь, дает четыре гибридные орбитали и, замыкая их на кислородные атомы, образует комплекс $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с зарядом 4—. Имея тетраэдрическую структуру, эти комплексы могут взаимодействовать между собой и объединяются, постепенно понижая свой отрицательный заряд. Кроме одинаковых комплексов $[\text{SiO}_4]^{4-}$ они

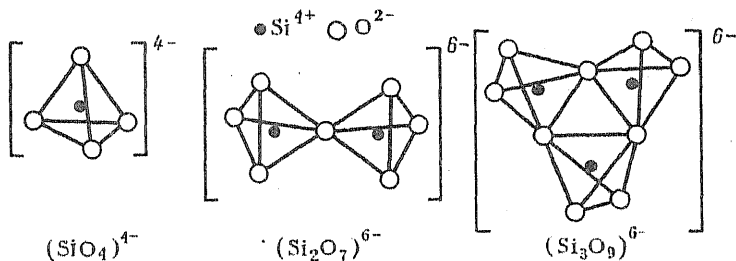


Рис. 68. Координационные комплексы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и их сочетания

могут образовывать соединения с комплексами $[AlO_4]^{5-}$ и с оксидами металлов, давая огромное количество соединений — алюмосиликатов. На рис. 68 показано несколько сочетаний комплекса $[SiO_4]^{4-}$ (подробнее см. гл. 13). Все вещества, имеющие такую структуру, называют координационными или координативными кристаллами; они представляют особую группу, которую нельзя отнести ни к ионному, ни к молекулярному типу.

4.5. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И КРИСТАЛЛЫ МЕТАЛЛОВ

Металлические кристаллы отличаются от всех остальных кристаллов высокой пластичностью, электрической проводимостью и теплопроводностью. Эти свойства, а также и многие другие обусловлены особым видом связи между атомами металла — металлической связью. Она возникает между атомами металлов в результате их сближения за счет перекрытия внешних орбиталей. Эта связь не является ковалентной неполярной связью, так как электроны не фиксируются между двумя атомами, а переходят в состояние проводимости и могут принадлежать всем атомам данного кристалла и даже куску металла, содержащего громадное количество кристаллических зерен. Эти мигрирующие электроны, или обобщенные электроны, — *электроны проводимости* (свободные электроны или электронный газ) — и осуществляют ненаправленную связь между остовами атомов в кристаллической решетке металлов (подробнее о возникновении связи см. гл. 10).

Металлическая связь представляет собой результат перекрытия делокализованных орбиталей атомов, сближающихся между собой в кристаллической решетке металлических кристаллов.

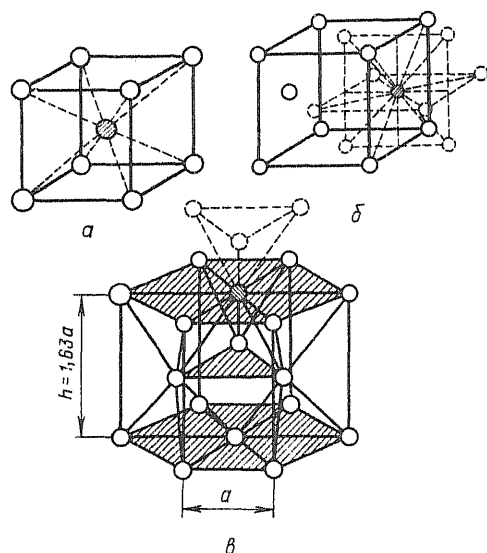


Рис. 69. Металлические решетки

Особенностью кристаллической структуры металлов являются высокие координационные числа (8—12), свидетельствующие о большой плотности упаковки в кристаллических ячейках. Высокая плотность упаковки объясняется тем, что остовы атомов, лишённые внешних электронных уровней, укладываются в пространстве как шары одинакового радиуса. Типичные для металлов кристаллические решетки показаны на рис. 69.

Объемно центрированная кубическая решетка (рис. 69, а) характеризуется следующими данными: а) коор-

динационное число $K = 8$; б) кратчайшее расстояние между центрами атомов равно половине диагонали куба $a\sqrt{3}/2$; в) число атомов, необходимое для построения, $n = 2$, так как 8 вершин содержат $1/8$ атома, приходящегося на данный куб, и в центре куба находится еще один атом; г) плотность упаковки или часть пространства, занятая атомами в данном кубе, составляет $\sim 68\%$. В таких решетках кристаллизуются К, Na, W, α -Fe, β -Ti и др.

Гранецентрированная кубическая решетка (рис. 69, б) определяется следующими данными: а) координационное число $K = 12$; б) кратчайшее расстояние между центрами атомов равно половине диагонали грани $a\sqrt{2}/2$; в) число атомов, необходимое для построения, равно 4, так как на все вершины нужен только один атом, а атом, находящийся в центре грани, наполовину принадлежит данному кубу, а таких граней 6. Следовательно, $n = 8(1/8) + 6(1/2) = 4$; г) плотность упаковки в данной решетке составляет $\sim 74\%$.

В таких решетках кристаллизуются Cu; Ni; γ -Fe; Pb и др.

Гексагональная решетка плотной упаковки (рис. 69, в) более сложная, но по степени упаковки совпадает с гранецентрированной кубической. Ее данные: а) координационное число $K = 12$; б) кратчайшее расстояние между центрами атомов a равно стороне правильного шестиугольника основания призмы. Все атомы, если их представить шарами с радиусом $a/2$, будут в этой решетке касаться друг друга. Поэтому высота призмы h в идеальном случае (Mg, Be) должна быть равна $1,63 a$ или двум высотам тетраэдров, построенных из этих шаров; в) число атомов, необходимых для построения, равно 6. На каждой вершине призмы расположен атом, одновременно принадлежащий шести сходящимся в одной точке решеткам. Вершин 12, они содержат $12 \times 1/6 = 2$ атома. В центре верхнего и нижнего оснований лежат атомы, половина которых относится к данной решетке: $2 \times 1/2 = 1$. Внутри призмы находятся еще три атома, и всего получается $n = 12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6$; г) плотность упаковки 74% .

В таких решетках кристаллизуется Be, Mg, Zn, α -Ti и др.

Расчет размеров элементарной ячейки магния, кристаллизующегося в гексагональной системе плотной упаковки. Атомная масса магния $A = 24,3$ кг/кмоль; плотность $\rho = 1,74 \cdot 10^3$ кг/м³; число атомов, необходимое для построения, $n = 6$; масса элементарной ячейки $m = 6A/N$; объем элементарной ячейки $v = 6A/\rho N$. С другой стороны, объем гексагональной призмы со стороной основания a и высотой $1,63 a$ $v = 4,24 a^3$ (геометрические расчеты опускаем). Тогда

$$4,24a^3 = \frac{6A}{\rho N}; \quad a = \sqrt[3]{\frac{6A}{4,24\rho N}}, \quad (4.10)$$

где 4,24 — геометрический фактор (с. 103). Подставляя численные значения, получаем

$$a = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 24,6 \text{ кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}}{4,24 \cdot 1,74 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}}} = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,32 \text{ нм},$$

высота призмы $h = 0,32 \cdot 1,63 = 0,522$ нм. Эффективный радиус атома магния $r_{эф} = a/2 = 0,16$ нм. Эффективным радиусом атома мы считаем радиус шара, касающегося другого в элементарной ячейке кристалла.

Часто, особенно в сложных сплавах, рентгеновским исследованием можно выявить образовавшиеся в процессе кристаллизации фазы, которые нельзя получить в изолированном, чистом состоянии (карбиды, нитриды, карбонитриды и т. д.). Данные рентгенографического исследования можно использовать для определения плотности кристалла. Эта так называемая рентгенографическая плотность не зависит от нарушений кристаллической структуры реального вещества (поры, несплошности, вакансии, дислокации и т. д.) и принимается эталонной.

Металлы могут образовывать между собой соединения — интерметаллиды, в которых связь между атомами создается за счет частичной локализации электронов.

Локализация электронов проводимости в интерметаллидах снижает их электрическую проводимость и пластичность, уменьшая, таким образом, типичные металлические свойства.

6. РЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ И НАРУШЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Дефекты кристаллической структуры. По мере совершенствования методов изучения кристаллов (прецизионные методы рентгеновского анализа, микроскопия и электроноскопия) оказалось, что кристаллические тела не являются идеальными, а обладают рядом дефектов кристаллической структуры. Грубые дефекты кристаллической структуры, образующиеся при получении кристаллов, — поры, трещины мы не рассматриваем, так как они обычно получаются при нарушении технологии отливки или сварки металлов или при выращивании кристаллов из расплавов, растворов или из газовой фазы. Нарушения микроструктуры кристаллов обнаруживаются с большим трудом, но так как они сильно влияют на физические свойства твердых тел, то их изучение в настоящее время ведется весьма интенсивно.

Все дефекты кристаллической структуры можно условно разделить на два типа: точечные и линейные.

Точечные дефекты, или вакансии, возникают за счет смещения отдельных частиц в кристалле с их мест в кристаллической решетке с образованием вакансии и атома или иона в междоузлии. Вероятность возникновения таких дефектов увеличивается в зависимости от температуры по экспоненциальному закону:

$$n = a e^{-Q/(RT)}, \quad (4.11)$$

где n — число вакансий в единице объема кристалла; Q — энергия образования пары вакансия — атом в междоузлии; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; a — постоянная величина для данного кристалла. Вакансии могут возникать в решет-

ках любого типа, ослабляя связи между частицами в кристалле, и прочность кристаллических веществ практически обращается в нуль раньше, чем они полностью перейдут в жидкое состояние.

Рассмотрим типы точечных дефектов кристаллической решетки. На рис. 70, *а* приведена идеальная кристаллическая решетка; решетка с атомами в междоузлиях и вакансиями (Френкель) показана на рис. 70, *б*, а возникновение вакансий за счет поверхностного испарения (Шоттки) приведено на рис. 70, *в*. Вакансии в кристалле перемещаются, так как их место может быть занято соседними атомами. Вакансии могут скапливаться в каком-нибудь одном месте — коагуляция вакансий.

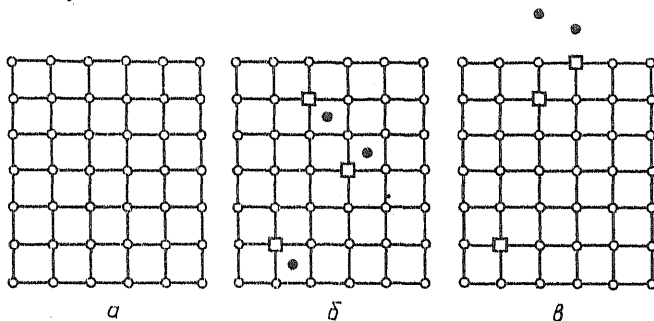


Рис. 70. Точечные дефекты в кристаллах:
а — идеальная решетка; *б* — вакансии по Френкелю; *в* — вакансии по Шоттки

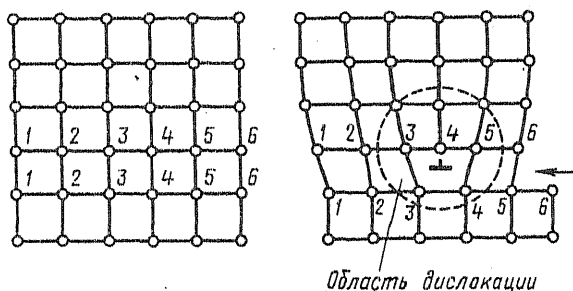


Рис. 71. Возникновение линейных дислокаций

Линейные дефекты, или дислокации, возникают при пластических деформациях кристалла и нарушении совпадения кристаллических плоскостей. Линейные дислокации могут зародиться не только за счет внешней силы, вызывающей деформацию, но и за счет внутренних напряжений (при нагреве или охлаждении и т. д.). На рис. 71 показано возникновение дислокации при пластической деформации идеального кристалла.

Дислокации могут быть положительными и отрицательными, а самое главное, они могут перемещаться в теле кристалла, накоп-

ливаться в месте наибольших напряжений и т. д. Дислокации могут выходить на поверхность кристалла и создавать нарушения поверхностного слоя.

Винтовые дислокации также возникают при деформациях, но уже сдвига. На рис. 72 показано возникновение двух дислокаций — правой и левой — при неполном сдвиге одной части кристалла относительно основной его массы.

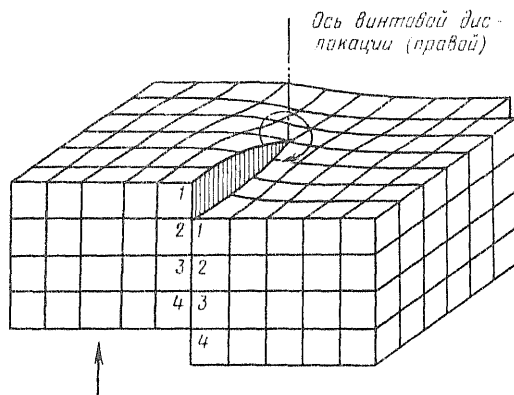


Рис. 72. Возникновение винтовых дислокаций

Центр выхода винтовой дислокации является высокоактивной точкой поверхности, способной к дальнейшему развитию в виде винтовых нитевидных монокристаллов («усы»), обладающих прочностью, близкой к теоретической.

Получение таких нитевидных монокристаллов из соединений (Al_2O_3 — сапфир), а также графита в настоящее время уже освоено. Они применяются для армирования высокопрочных пластмасс и металлокерамических систем, употребляющихся в особо ответственных конструкциях.

Мозаичная, или блочная, кристаллическая структура получается в результате сращивания отдельных кристаллических зерен под некоторым весьма малым углом (доли градуса). В такой мозаичной структуре даже в пределах одного зерна возникает об-

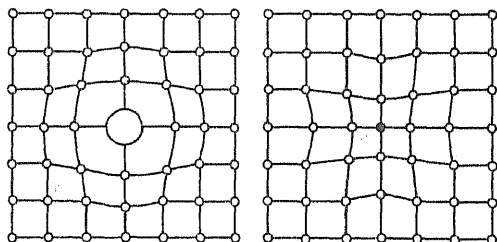


Рис. 73. Влияние примесных атомов на кристаллическую структуру

ласть на границе между блоками, содержащая большое число нарушений кристаллической структуры (дислокации, вакансии). Естественно, при этом снижаются прочностные свойства поликристаллических конструктивных материалов.

Примесные атомы, входящие в кристал-

лическую решетку основного металла (матрицы), также создают искажение кристаллической структуры (рис. 73).

Ширина области гомогенности. Наличие нарушений кристаллической структуры, особенно при внедрении атомов примеси до концентрации, еще не вызывающей перестройку данной решетки, создает изменение химического состава кристалла при сохранении его формы. Как известно, пределы изменения химического состава при сохранении кристаллической структуры вещества называют шириной области гомогенности.

Обычно ионные кристаллы отличаются небольшой шириной области гомогенности (1—5%), однако к таким кристаллам уже нельзя полностью применять закон постоянства состава. Значительно больше ширина области гомогенности у соединений металлов с углеродом, бором, кремнием, азотом, водородом и кислородом, сохраняющих до известной степени металлический характер связи (электрическую проводимость).

Жидкие кристаллы. Процесс плавления кристаллов развивается по мере разрушения кристаллической решетки, теряющей свою устойчивость постепенно. Для решеток, построенных из относительно простых частиц, этот процесс совершается в очень узком интервале температур (металлы, ионные кристаллы), однако и в данном случае удается фиксировать дальний порядок в жидкости рентгенографическим путем (В. Н. Кондратьев), т. е. жидкость сохраняет некоторую кристалличность.

Кристаллы, построенные из сложных органических молекул, обладающих удлиненной формой и значительным электрическим моментом, могут при плавлении образовать так называемую «мезофазу» или промежуточное состояние, в котором сохраняется ориентация молекул между собой, несмотря на уже появившиеся свойства жидкости (текучесть).

Такие системы называют «жидкими кристаллами», они обладают очень интересными оптическими свойствами, благодаря которым находят себе широкое применение в современной технике (радиоэлектроника, медицинская техника и т. д.).

Так, например, взаимная ориентация слоев молекул может измениться под действием ничтожно малой разности потенциалов, а это вызывает или появление окраски «мезофазы», или ее изменение (табло счетных машин, часов и т. д.). Это интересное состояние вещества является объектом внимательного изучения.

Вопросы и задачи

1. Нарисуйте все плоскости симметрии для куба и октаэдра. Покажите оси 4-го и 2-го порядков.

2. Определите размеры ребра кристаллической ячейки KCl, если известно, что плотность кристаллов $\rho = 1,98 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а в узлах кристаллической решетки находятся ионы K^+ и Cl^- .

Ответ. 0,145 нм.

3. Определите эффективный радиус атома W, принимая за радиус половину кратчайшего расстояния между атомами в решетке. Система решеток объемноцентрированная кубическая, а плотность вольфрама $\rho = 19,28 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

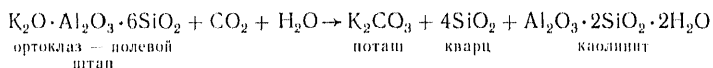
Ответ. 0,137 нм.

5.1. ВВЕДЕНИЕ, ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПОНЯТИЯ

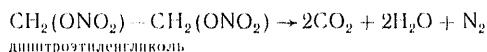
Химическая кинетика изучает скорости химических реакций, а химическое взаимодействие заключается в перестройке связей в уже существующих молекулах и в образовании новых молекул с новыми связями, образующими новые вещества с новыми свойствами. Таким образом, процесс химической реакции и его скорость зависят от прочности уже сложившихся связей в молекулах реагирующих веществ, и чем легче они возбуждаются, тем вероятнее их перестройка и больше общая скорость химической реакции. Реагирующие системы содержат обычно громадные числа отдельных молекул, взаимодействующих между собой в данном объеме, и поэтому общая скорость реакции — понятие статистическое и зависит от величины энергии возбуждения одного моля реагирующих веществ.

Таким образом, химические реакции являются одной из форм движения материи во времени и пространстве, приводящей к качественным изменениям вещества.

Химические реакции могут совершаться медленно, в течение целых геологических периодов, как, например, выветривание горных пород, которое представляет собой превращения алюмосиликатов:



Химические реакции могут совершаться очень быстро, в микросекунды и их доли, как, например, разложение взрывчатых веществ:

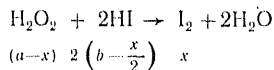


Поэтому любое химическое взаимодействие можно, как и всякий другой процесс, характеризовать скоростью. Скорость химической реакции определяется количеством превратившегося вещества в единицу времени, но, помимо времени, необходимо учитывать и количества веществ, принимающих участие в процессе, относя их к единице объема или к единице площади, если реакция совершается на поверхности твердого вещества. Чаще всего скорость химической реакции определяется следующим образом: *скорость химической реакции измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.*

В каждой химической реакции какие-либо вещества получаются,

а другие исчезают, причем изменение их концентраций обратно по знаку. Скорость химической реакции можно измерять по изменению концентрации любого вещества, участвующего в реакции.

Докажем это положение на конкретном примере окисления иодоводорода пероксидом водорода в водном растворе. Пусть a — концентрация H_2O_2 ; b — концентрация HI ; x — концентрация иода. Тогда



Измерим скорость реакции по возрастающей концентрации иода, используя для этого его реакцию с крахмалом. Значение средней скорости будет

$$\bar{w} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} \quad (5.1)$$

Измеряем скорость реакции по уменьшающейся концентрации H_2O_2 , которая сначала была равна a , но по мере появления продуктов реакции уменьшилась до $(a-x)$. Учитывая уменьшение концентрации H_2O_2 , перед выражением скорости ставим знак минус:

$$\bar{w} = - \frac{(a-x_2) - (a-x_1)}{t_2 - t_1} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$$

Концентрация HI (b) также уменьшается. Для получения 1 молекулы иода нужно 2 молекулы HI , и концентрация через некоторое время t будет равна $2b-x$. Подставляя эти значения в уравнение (5.1), получаем

$$\bar{w} = - \frac{(2b-x_2) - (2b-x_1)}{t_2 - t_1} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$$

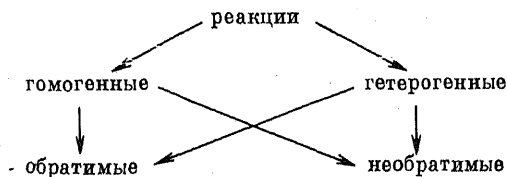
т. е. то же самое выражение для скорости. Это так и должно быть, так как процесс один и тот же.

Скорость химической реакции — величина переменная во времени, так как количества веществ или их концентрации непрерывно изменяются.

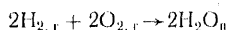
Поэтому для оценки истинной скорости химической реакции в данный момент времени должна быть взята первая производная от концентрации по времени:

$$w = \frac{dx}{dt} \quad (5.2)$$

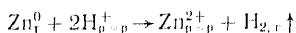
Вещества вступают в химические реакции в массовых отношениях, пропорциональных массам их атомов или молекул. Поэтому концентрации реагирующих веществ следует измерять в молях на единицу объема (л, см^3 , м^3). Все химические реакции можно систематизировать следующим образом:



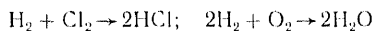
Гомогенными называются реакции, протекающие в однородной среде без каких-либо границ раздела между реагирующими веществами (газ, раствор). В этом случае молекулы всех реагирующих веществ находятся в одинаковых условиях. Например:



Гетерогенными называются реакции, протекающие в среде, разделенной на отдельные части физическими границами раздела, на которых и происходит химическое взаимодействие. Например:



Необратимые реакции могут проходить только в одном направлении, вне зависимости от внешних условий. К типичным необратимым процессам можно отнести реакции взрывчатого разложения и некоторые другие. Но часто к необратимым процессам относят также и обратимые, равновесие которых в данных физических условиях сильно сдвинуто в сторону конечных продуктов, например



Обратимые реакции могут изменять свое направление в зависимости от внешних условий (температура, давление, соотношение концентраций). Обратимые реакции не доходят до конца, а только до равновесного состояния (см. гл. 6).

5.2. СКОРОСТИ ГОМОГЕННЫХ НЕОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ

Изучение скоростей необратимых реакций, идущих в однородной среде, — наиболее простая задача, так как молекулы всех реагирующих веществ находятся в одинаковых условиях, а процесс развивается только в одном направлении.

Химическое взаимодействие между двумя частицами (молекулы, атомы) возникает при взаимном возбуждении электронов, необходимым для разрушения старых и образования новых связей, а это возможно лишь при непосредственном контакте. Если бы при каждом столкновении, например, газовых молекул происходила химическая реакция, то из этого следовала бы колоссальная скорость этих реакций, так как число столкновений молекул газа даже при нормальных температурах огромно (10^{29} в 1 см^3 за 1 с). Однако не при каждом столкновении может происходить реакция, а только при таком, при котором энергия сталкивающихся частиц достаточна для возбуждения их связей. Энергия, необходимая для приведения одного моля реагирующих молекул в реакционноспособное состояние, называется *энергией активации*.

Таким образом, все столкновения, происходящие между молекулами, следует подразделить на два типа: 1) *упругие (неактивные) столкновения*, при которых молекулы только обмениваются количеством движения, но сами сохраняют свое строение и связи; 2)

неупругие (активные) столкновения, при которых происходит перестройка связей и возникают новые молекулы.

Активные столкновения зависят от числа молекул, энергия которых достаточна для возбуждения химических связей. Число молекул, энергия которых превышает на заданную величину среднее значение энергии при данной температуре, можно определить по статистике Максвелла — Больцмана из уравнения

$$n = n_0 e^{-\frac{\epsilon - \epsilon_0}{kT}}, \quad (5.3)$$

где n — число молекул, обладающих энергией ϵ ; n_0 — число молекул, обладающих энергией ϵ_0 , средней при данной температуре T ; k — постоянная Больцмана. Считая разность энергий $\epsilon - \epsilon_0$ энергией активации A , можно выражение (5.3) записать иначе:

$$n = n_0 e^{-\frac{A}{RT}}, \quad (5.4)$$

где A — энергия активации, Дж/моль; R — газовая постоянная, Дж/(моль · К). Таким образом, скорость химических реакций пропорциональна не общему числу столкновений, а лишь числу активных столкновений, вероятность которых зависит от величины энергии активации:

$$\omega_T = \omega_0 e^{-\frac{A}{RT}}, \quad (5.5)$$

где ω_T — скорость химической реакции при температуре T ; ω_0 — постоянный множитель, зависящий от общего числа столкновений.

Исследуя уравнение (5.5), можно показать, что чем прочнее и устойчивее молекулы реагирующих веществ, тем выше значение энергии активации A , необходимой для их возбуждения, и тем меньше скорость реакции при прочих равных условиях:

$$\begin{aligned} A \rightarrow \infty; \omega_T &\rightarrow 0, \\ A \rightarrow 0; \omega_T &\rightarrow \omega_0. \end{aligned}$$

Полученный вывод подтверждает, что чем выше энергия активации, тем меньше вероятность такого столкновения.

Понятие энергии активации, введенное еще Аррениусом и Вант-Гоффом, позволяет свести все многообразие молекул различных веществ к некоторой обобщенной энергетической характеристике. Как мы увидим в дальнейшем, предэкспоненциальный множитель ω_0 также зависит от строения реагирующих молекул.

Рассмотрим влияние на скорость необратимых гомогенных химических реакций внешних условий (концентрация, температура, катализатор).

Закон действующих масс. В 1864 г. Гульберг и Вааге установили зависимость между скоростью химической реакции и концентрациями реагирующих веществ («действующую массу» эти исследователи считали пропорциональной концентрации).

Закон действующих масс формулируется в настоящее время следующим образом: *скорость химических реакций при условии*

постоянной температуры прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ.

Так как скорость реакции пропорциональна концентрациям всех веществ, принимающих участие в химическом взаимодействии, то она пропорциональна их произведению или соответствующей степени, если концентрации равны. Так, например, для рассмотренной выше реакции окисления иодоводорода уравнение скорости химической реакции можно записать следующим образом:

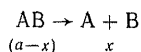
$$w = k[\text{HI}]^2[\text{H}_2\text{O}_2], \quad (5.6)$$

где $[\text{HI}]$ и $[\text{H}_2\text{O}_2]$ — текущие или меняющиеся во времени концентрации начальных веществ; k — константа скорости химической реакции, связанная с природой реагирующих веществ через величину энергии активации A ($k = w_T$) [уравнение (5.5)].

Уравнение (5.6) представляет собой дифференциальное уравнение скорости химической реакции, записанное в условной форме. По определению (5.2) скорость химической реакции является первой производной от концентрации во времени, а ее связь с концентрациями реагирующих веществ будет зависеть от типа или порядка реакции.

Тип реакции определяется формой кинетического уравнения и, в частности, показателем степени у члена, выражающего концентрацию. Казалось бы, можно классифицировать реакции по числу молекул, одновременно вступающих во взаимодействие. Однако это число во многих случаях невозможно определить, так как многие реакции распадаются на отдельные элементарные стадии, как это будет показано далее. Таким образом, дифференциальное уравнение скорости химической реакции представляет собой лишь математическую модель данного процесса.

Реакции первого порядка:



Обозначим концентрацию какого-либо конечного продукта через x , тогда концентрация начального продукта на любой стадии процесса равна $a-x$, где a — начальная концентрация АВ. Выражение для скорости реакции первого порядка будет

$$w = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x), \quad (5.7)$$

где k_1 — константа скорости реакции первого порядка при данной температуре.

После интегрирования получаем

$$k_1 t = \ln \frac{a}{a-x}, \quad (5.8)$$

откуда

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} (c^{-1}). \quad (5.9)$$

Таким образом, измеряя количество вещества x по времени, можно легко определить константу скорости экспериментальным путем. Время, прошедшее с начала химической реакции,

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{a-x}. \quad (5.10)$$

Чтобы определить время, необходимое для окончания реакции, надо положить $x = a$; в этом случае

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{a-a} = \infty. \quad (5.11)$$

Следовательно, время, необходимое для окончания реакции, не может характеризовать интенсивность процесса, так как во всех случаях оно равно бесконечности. Поэтому ввели понятие «половинного» времени или периода полураспада.

Периодом полураспада называется время, необходимое для превращения или распада данного вещества на половину количества или концентрации. Если положить $x = 0,5a$, то время будет равно периоду полураспада:

$$T_{0,5} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{a-0,5a} = \frac{1}{k_1} \ln 2. \quad (5.12)$$

Таким образом, период полураспада определяется обратной величиной константы скорости, умноженной на постоянный коэффициент $\ln 2 = 0,693$.

Период полураспада, характеризующий интенсивность процесса, особенно удобен в радиохимии и радиофизике, так как скорость радиоактивного распада в точности подчиняется уравнению (5.7).

Решаем основное уравнение для скорости реакций первого порядка (5.8) относительно x (количество вещества, полученного за время t):

$$e^{k_1 t} = \frac{a}{a-x}$$

или

$$x = a(1 - e^{-k_1 t}). \quad (5.13)$$

Если в уравнении (5.13) принять $t=0$, то $x=0$ — реакция не начиналась, а если $t \rightarrow \infty$, то $x \rightarrow a$, т. е. к полному завершению реакции. На рис. 74 приведены кривые, выражающие зависимость $x = f(t)$ для различных значений констант скорости k_1 . Там же показаны соответствующие периоды полураспада ($x=0,5a$) и

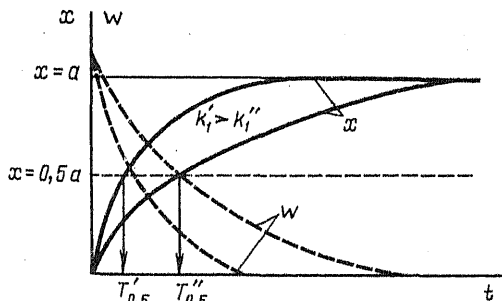
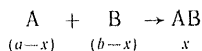


Рис. 74. Зависимость скорости химической реакции w и количества образовавшегося вещества x от времени

пунктиром нанесены кривые зависимости скорости реакции от времени.

Такое внимание реакции первого порядка мы уделили потому, что очень многие химические процессы идут именно по этому типу уравнений, несмотря на общее количество молекул, участвующих в реакции (с. 123). Для возбуждения такого процесса не требуется избирательности столкновений — любое столкновение может возбудить данную молекулу и вызвать ее диссоциацию, если энергия была для этого достаточна. Во всех остальных типах химических реакций мы будем наблюдать избирательность столкновений, что уменьшает вероятность активных столкновений.

Реакции второго порядка:



Реакции второго порядка могут быть инициированы только в результате избирательных столкновений, а именно: $A + A$ — реакции нет; $A + B$ — реакция возможна; $B + B$ — реакции нет. Таким образом, из трех типов столкновений молекул лишь один приводит к возможности химического взаимодействия.

Уравнение скорости химических реакций второго порядка можно записать в обобщенной форме так:

$$\omega = \frac{dx}{dt} = k_2 [A] [B] \quad (5.14)$$

или в дифференциальной форме

$$\omega = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x). \quad (5.15)$$

Наиболее просто решается уравнение (5.15) при равенстве концентраций веществ А и В:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2. \quad (5.16)$$

Отсюда

$$k_2 t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = \frac{x}{a(a-x)}. \quad (5.17)$$

Для константы скорости реакций второго порядка характерна иная размерность, чем для таковой первого порядка, так как константа скорости зависит от исходной концентрации реагирующих веществ. В самом деле,

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{a} \frac{x}{a-x}. \quad (5.18)$$

«Половинное время», или период полураспада, для реакций второго порядка определяется следующим образом: подставляя $x=0,5a$ в измененное уравнение (5.17), получаем

$$T_{0,5} = \frac{1}{k_2} \frac{1}{a} \frac{0,5a}{a-0,5a} = \frac{1}{k_2 a}. \quad (5.19)$$

Следовательно, период полураспада также зависит от начальной концентрации.

Зависимость количества полученного вещества от времени можно выразить уравнением

$$k_2 t = \frac{x}{(a-x)a},$$

отсюда

$$x = \frac{k_2 t a^2}{1 + k_2 t a}. \quad (5.20)$$

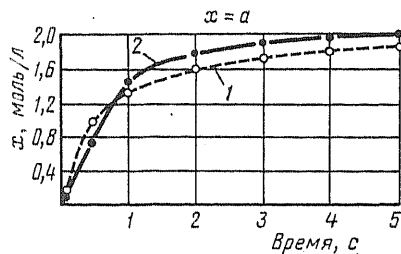
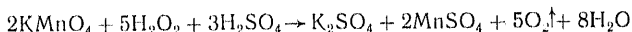


Рис. 75. Зависимость $x = f(t)$ для реакций 1-го (1) и 2-го (2) порядков

Если принять, что константы скоростей реакций первого и второго порядков одинаковы $k_1 = k_2 = 1$ ($a = \text{const}$), то кривые, выражающие зависимость $x = f(t)$, получаются различными (рис. 75).

Реакции более высоких порядков мы рассматривать не будем, так как их развитие еще менее вероятно, поскольку требует избирательных тройных и более сложных столкновений.

Вообще говоря, это не соответствует представлениям об уравнениях химических реакций, так как в них после уравнивания коэффициентов оказывается десяток или более молекул, вступающих в реакцию. Например, реакция восстановления перманганата калия пероксидом водорода:



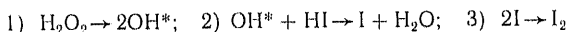
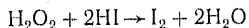
Предполагать, что реакция идет по десятому порядку, нельзя, так как вероятность таких столкновений равна нулю или во всяком случае близка к нулю. Экспериментальное изучение кинетики этого процесса показывает, что он идет по уравнениям, близким к уравнениям реакций первого порядка. Так получается потому, что обычные уравнения реакций описывают суммарный процесс, разбивающийся на самом деле по отдельным стадиям, представляющим собой элементарные акты химических взаимодействий.

В рассмотренном процессе наиболее медленной стадией, без которой не может совершаться дальнейший процесс, по-видимому, является диссоциация молекулы пероксида водорода, а она идет по уравнению реакции первого порядка: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}^*$.

Таким образом, сложные реакции разбиваются на ряд отдельных элементарных стадий, и наиболее медленно развивающаяся стадия определяет общую скорость процесса.

Изучение методами современного физического эксперимента элементарных стадий химических реакций показало, что развитие отдельных стадий не всегда происходит одинаково.

Последовательное развитие стадий. Например:



$$k_T = k_0 e^{-\frac{A}{RT}}, \quad (5.21)$$

где k_T — константа скорости при температуре T ; A — энергия активации; T — абсолютная температура; k_0 — постоянная величина.

При увеличении температуры константа скорости растет, и тем сильнее, чем больше энергия активации:

$$\ln k_T = \ln k_0 - \frac{A}{RT}.$$

$\frac{d \ln k_T}{dT} = \frac{A}{RT^2}$ — величина производной прямо пропорциональна энергии активации.

Определим увеличение скорости химической реакции при повышении температуры, если, например, энергия активации химической реакции $A = 166\,200$ Дж/моль, а температура изменяется от 500 до 600°С.

Представим уравнение (5.21) в логарифмическом виде для двух значений температур:

$$\ln k_{T_2} = \ln k_0 - \frac{166\,200}{8,31 \cdot 873}$$

$$\ln k_{T_1} = \ln k_0 - \frac{166\,200}{8,31 \cdot 773}$$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{166\,200}{8,31} \left(\frac{873 - 773}{873 \cdot 773} \right) = 2,98$$

Переходим к десятичным логарифмам и потенцируем:

$$k_{T_2}/k_{T_1} = 19,4.$$

При нагревании реакционной смеси на 100°С скорость реакции возрастает в 19,4 раза.

Значения энергий активации для некоторых реакций приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Энергия активации A (кДж/моль) для некоторых реакций

Реакция	Область температур, К	A	Реакция	Область температур, К	A
$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	—	99,0	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	—	207,0
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	—	151,0	$2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$	600—800	209,0
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	600—800	187,0	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	1000—1100	283,0

Для определения зависимости скорости реакции от температуры существует также приближенное правило Вант-Гоффа: *при повышении температуры реагирующей смеси на 10°С скорость реакции увеличивается в 2—4 раза* (применимо в области низких температур).

В настоящее время зависимость скорости химической реакции от температуры рассматривается с точки зрения теории «актив-

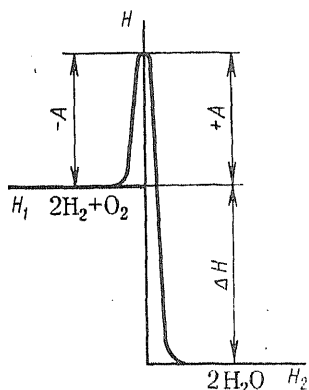


Рис. 76. Энергия активации и ее связь с разностью энтальпий

тепловом возбуждении. При синтезе некоторых полимеров излучение используется для возбуждения мономеров и перевода их в радикалы.

Энергия активации в процессе реакции не теряется, а возвращается в виде повышенной разности энтальпий реакции (см. гл. 7), так как образование продуктов реакции из возбужденных молекул начальных продуктов сопровождается большим выделением энергии. На рис. 76 приведена энергетическая схема реакции с учетом энергии активации.

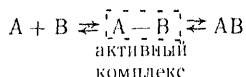
5.3. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Скорость химических реакций не всегда уменьшается со временем, а может в ряде случаев возрастать весьма интенсивно. Увеличение скорости со временем наблюдается в цепных реакциях.

Цепной реакцией называется процесс химического взаимодействия, в котором активная частица (возбужденный атом, молекула с незамкнутыми связями — радикал) может вызвать не одно химическое превращение, а несколько, передавая свою энергию возбуждения вновь образовавшимся частицам. Число превращений, вызванных одной активной частицей, определяющее длину цепи, может исчисляться сотнями и даже тысячами.

Механизм цепных реакций очень сложен, так как на развитие реакции влияют скорость зарождения активных частиц, скорость разветвления цепи (зарождение новых активных частиц), скорость обрыва цепи (время жизни активных частиц), а также внешние физические факторы — давление, температура, скорость отвода тепла. Математическая теория и физические основы течения цепных реакций получили свое развитие в работах Н. Н. Семенова,

ных комплексов»*. Активные комплексы — это такие промежуточные соединения, которые находятся в квази-термодинамическом равновесии с продуктами реакции:

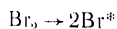


Помимо теплового воздействия на реагирующую систему, можно сообщить ей энергию активации и другими путями: воздействие излучения (ультрафиолетовое, рентгеновское, γ -излучение) или электронный удар (электрический разряд). В этом случае энергия усваивается непосредственно отдельными молекулами, а не всей реагирующей массой, как при

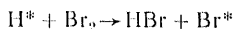
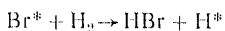
* Подробнее с этими вопросами можно ознакомиться в курсе физической химии.

Н. М. Эмануэля, Хиншельвуда и др. В настоящее время создана стройная теория цепных реакций различного вида и проведена опытная проверка, так как современные методы физико-химического эксперимента позволяют регистрировать частицы, участвующие даже в очень быстро протекающих процессах. Теоретические результаты получили широкое применение в современной технике и энергетике.

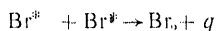
Цепной процесс химической реакции можно показать на примере образования HBr из паров брома и водорода:



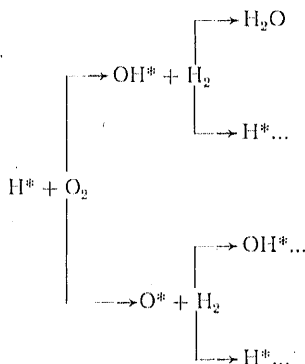
развитие цепи



обрыв цепи



В ряде случаев число активных центров в процессе реакции может возрастать за счет энергии, выделяемой при реакции. Увеличение числа активных центров определяется «коэффициентом размножения», и если он больше единицы (1,1—1,2), то скорость реакции непрерывно нарастает и процесс переходит во взрыв. Так, например, процессы горения водорода или углеводородов в кислороде идут именно таким путем — разветвляющая цепь:



Обрыв цепи наступает при исчезновении активного центра, который может потерять свою избыточную энергию в следующих случаях: 1) тройное столкновение реагирующих молекул и перераспределение энергии; 2) столкновение с молекулами примесей, не вступающих в реакцию; 3) столкновение со стенкой сосуда и распределение энергии возбуждения между многими частицами, составляющими стенку. Химические реакции, развивающиеся по цепному механизму, широко применяются в технике и в машиностроении. Процессы горения используются не только для создания раз-

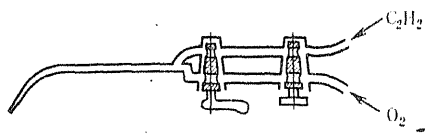


Рис. 77. Схема кислородно-ацетиленовой горелки

личного типа горелок (для сварки и резки металлов, резки бетона, пайки стекла и кварца) или газовых печей (металлургия и термообработка металлов), но и для работы двигателей внутреннего сгорания, реактивных двигателей авиационного типа и др.

Все реакции полимеризации, используемые для синтеза промышленно важных полимеров (полиэтилен, полипропилен, тефлоны, каучуки, полистирол и т. д.), идут по механизму цепных реакций (см. гл. 15).

Для того чтобы использовать цепные реакции в стационарных условиях, необходимо уметь управлять ими и регулировать процесс в соответствии с заданным режимом. Основные элементы управления заключены в самой природе этих процессов и сводятся к следующему: 1) регулировать число активных центров; 2) соразмерять скорость цепного процесса с общей скоростью химической реакции.

Рассмотрим эти два принципа на самом простом примере — конструкции газовой горелки для сварки или резки металлов (рис. 77). Кислород и ацетилен подаются к месту горения по тонким трубам из хорошо проводящего тепло металла (медь). Благодаря их малым диаметрам создается большая удельная поверхность стенки, которая является местом исчезновения активных центров, что необходимо для того, чтобы не пропустить развитие цепной реакции внутри прибора («проскок»).

Давление кислорода и ацетилена регулируют так, чтобы скорость истечения газов из сопла соответствовала скорости распространения пламени. Как видно из приведенных на рис. 78 кривых зависимости скорости распространения пламени в газовых смесях, максимальная скорость соответствует стехиометрическому составу, так как избыток какого-либо компонента можно рассматривать как примесь. Скорость распространения пламени в воздушных смесях (N_2 — примесь) значительно ниже, чем в чистом кислороде.

Если скорость истечения газовой смеси из сопла приблизительно равна скорости распространения фронта пламени, мы получим стабильное горение (рис. 79, а). Если скорость истечения выше, чем скорость горения, то пламя сорвется с горелки и будет гореть на некотором расстоянии от среза сопла (рис. 79, б) или вообще исчезнет. Если скорость истечения газов меньше скорости горения, то пламя затягивается внутрь («проскок»).

Нормальное пламя не является однородным. На рис. 79, а показаны его отдельные зоны.

Зона I — место зарождения активных центров за счет диссоциации молекул и их возбуждения. Температура в этой зоне не высокая, так как развиваются в ней главным образом эндотермические процессы. Это «голубой конус» обычных газовых горелок лабо-

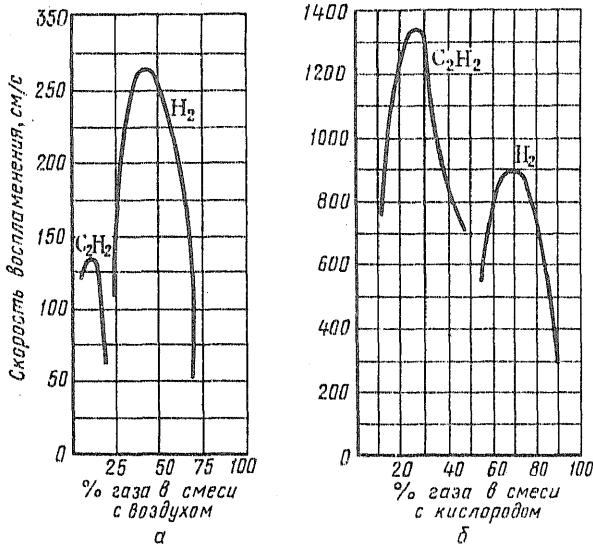


Рис. 78. Скорость распространения пламени:
a — в воздухе; *b* — в кислороде

ракторного и бытового назначения. В ацетилено-кислородном пламени он не виден, так как находится внутри зоны 2.

З о н а 2 — активное горение за счет высокой концентрации активных центров, выбрасываемых из зоны 1 потоком газа. Это зона наиболее высокой температуры. Наивысшая температура пламени (для ацетилена ~ 3300 К) находится в верхней части зоны.

З о н а 3 — область догорания или ореол пламени с постепенно понижающейся температурой.

Расчет конструкции горелки или процесса в цилиндре двигателя внутреннего сгорания сложен и требует специальных знаний.

Влияние на скорость цепных реакций в газах внешних физических условий (T ; p) весьма велико. Для реакций горения смесей газов или паров наиболее важной характеристикой является *температура самовоспламенения*. При низких температурах вероятность зарождения активных частиц настолько мала, что цепная реакция самопроизвольно развиваться не может и поэтому, например, даже смесь водорода с кислородом не представляет собой опасность. При температуре самовоспламенения зарождение активных частиц становится возможным, и далее цепная реакция развивается самопроизвольно с возрастающей скоростью.

Температура самовоспламене-

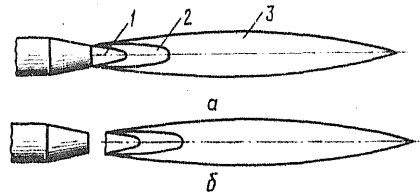


Рис. 79. Пламя горелки:
a — нормальное горение; *b* — пламя горелки перед «срывом»

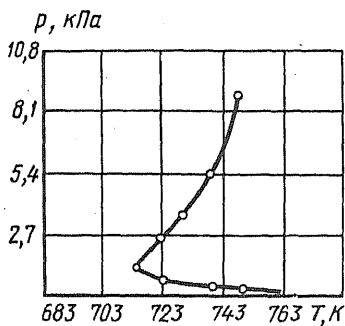


Рис. 80. Зависимость температуры самовоспламенения от давления для гремучего газа

Зависимость температуры самовоспламенения от давления может быть передана уравнением

$$\lg \frac{p^n}{T_0} = B + \frac{A}{T}, \quad (5.22)$$

где p — давление; T_0 — температура самовоспламенения; A , B , n — постоянные величины; T — температура опыта.

На рис. 80 приведена типичная кривая зависимости температуры самовоспламенения гремучего газа $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ от давления газовой смеси («полуостров воспламенения»). Аналогичные кривые построены и для других горючих газовых смесей. Рассмотрение хода кривой на рис. 80 показывает невозможность самовоспламенения в вакууме.

5.4. КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Квант лучистой энергии, поступая в реакционную смесь при ее облучении, может явиться «активной частицей», передавая свою энергию для возбуждения атомов и молекул. Величина кванта энергии должна быть соответствующей энергии активации, что определяется длиной волны излучения. Например, известно, что фотобумагу проявляют при красном свете, так как длина волны красного излучения большая (650 нм) и квант энергии недостаточен для возбуждения реакции разложения бромида серебра. Кроме световых волн и ультрафиолетового излучения фотохимические реакции могут быть возбуждены рентгеновским и γ -излучением.

Механизм фотохимических реакций может быть различным, и в основном можно выделить два типа реакций:

1. Реакция возможна, но идет с очень малой скоростью. Под воздействием излучения концентрация активных частиц увеличивается, реакция переходит в режим цепных и идет самопроизвольно с увеличивающейся скоростью. Например, смесь H_2 и Cl_2 может сохраняться довольно долго, но при ультрафиолетовом облучении

(303—450 нм) она реагирует со взрывом. Для реакций первого типа квантовый выход (ϕ — отношение числа полученных молекул к числу поглощенных квантов энергии) очень высокий. Рассмотренный процесс $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ дает $\phi = 10^4 - 10^6$.

2. Реакция невозможна без дополнительного поступления в систему энергии. Если эта энергия поступает в виде излучения, то квантовый выход равен или близок единице (фотосинтез в растениях, К. А. Тимирязев). Квантовый выход может быть и меньше единицы, если кванты лучистой энергии расходуются на побочные процессы.

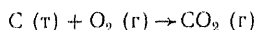
Применительно к машино- и приборостроительной технологии можно привести пример фототравления, когда под действием ультрафиолетового излучения ускоряется процесс растворения металла или полупроводника в тонком слое травителя.

Реакции под действием ядерного излучения мы в этом кратком учебном пособии не рассматриваем.

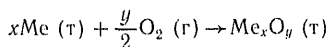
5.5. СКОРОСТИ НЕОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЕ

Реакции в гетерогенной среде развиваются на границе раздела двух фаз. Такие реакции встречаются очень часто в системах с конденсированными (жидкие, твердые) и газовыми фазами. К таким реакциям относятся, например, процессы:

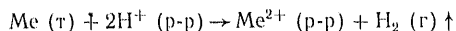
горение твердого топлива:



окисление металлов



растворение металлов



Гетерогенные химические реакции очень широко применяются в машино- и приборостроении: оксидирование, травление, производство печатных схем. Такими же процессами являются азотирование и науглероживание металлических поверхностей для их упрочнения и повышения износостойкости.

Условно можно разделить гетерогенные реакции на два типа: процессы, идущие с непрерывным обновлением поверхности (горение, травление металлов и т. д.), и процессы, идущие с изменением поверхности в результате образования на ней слоев из продуктов реакции (окисление металлов, нанесение защитных пленок и т. д.). На рис. 81, а показана реакция между металлом и хлором с образованием хлорида MeCl_2 , летучего при высокой температуре, а на рис. 81, б — окисление металла с образованием слоя оксида. Реакции второго типа будут рассмотрены в гл. 16.

Для реакции первого типа — с обновляющейся поверхностью —

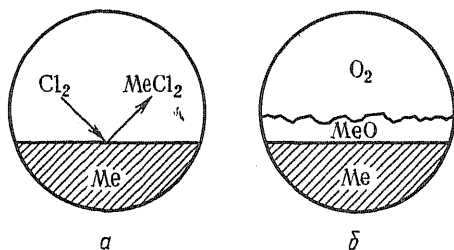
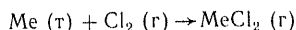


Рис. 81. Различные типы гетерогенных реакций:
 а — обновляющаяся поверхность; б — образование слоя продуктов реакции на поверхности

можно написать уравнение скорости химической реакции следующим образом (при условии, что скорость диффузии не лимитирует процесс — см. далее):



$$w = \frac{dx}{dt} = k(a-x)S_{\text{Me}}, \quad (5.23)$$

где a — начальное число молей хлора в газовой фазе; x — образующиеся моли хлорида; S_{Me} — поверхность металла.

Условно уравнение скорости запишется так:

$$w = k[\text{Cl}_2]S_{\text{Me}}.$$

Скорость гетерогенных реакций зависит от величины границы раздела, и если решить уравнение (5.23), полагая поверхность контакта постоянной, то решение будет напоминать (5.13), так как постоянную величину поверхности можно считать коэффициентом константы скорости:

$$x = a(1 - e^{-kSt}). \quad (5.24)$$

Однако далеко не всегда можно считать поверхность реагирующего металла постоянной, т. е. $S = f(t)$. Например, для мелкозернистых порошков, обладающих развитой поверхностью, необходимо учитывать уменьшение поверхности в процессе химической реакции. Это можно сделать, выразив общую поверхность твердого вещества через число молей N , число отдельных частиц n , молекулярную массу M и плотность ρ .

Общая начальная поверхность для частиц кубической формы

$$S = 6n(NM/\rho)^{2/3}.$$

В процессе химической реакции она будет уменьшаться:

$$S_x = 6n(M/\rho)^{2/3}(N-x)^{2/3},$$

где x — число прореагировавших молей.

Скорость гетерогенных химических реакций сильно зависит от диффузионных процессов, подводящих новые порции реагента к поверхности, и удаляющих с нее продуктов реакции. Таким образом, скорость гетерогенной реакции можно рассматривать как сумму скоростей двух процессов: скорости реакции и скорости диффузии реагента к поверхности.

Если скорость диффузии достаточно велика и не задерживает скорости реакции, то реакция идет в *кинетическом режиме* и рассчитывается по уравнениям химической кинетики (5.23) и (5.24). Если скорость диффузии относительно мала и задерживает хими-

ческую реакцию, реакция идет в *диффузионном режиме* и рассчитывается уже по законам диффузии (Фик):

$$\Delta m = -D \frac{\Delta c}{\Delta x} S \Delta t, \quad (5.25)$$

где Δm — масса реагента, перенесенная диффузией; D — коэффициент диффузии; $-(\Delta c/\Delta x)$ — градиент концентраций*; S — площадь сечения потока диффузии; t — время.

Очень часто гетерогенные реакции совершаются в потоке, т. е. жидкие или газовые реагенты омывают твердую поверхность. В этом случае скорость химической реакции зависит от скорости потока и его характера (ламинарный или турбулентный поток). *Ламинарный поток* — поток параллельных струй. Он не исключает диффузионных процессов, так как при этом на твердой стенке остается неподвижным слой жидкости большей или меньшей толщины. *Турбулентный поток* образует завихрения на стенке, и процесс диффузии заменяется вихревым переносом, значительно ускоряя процесс химического взаимодействия (коррозия трубопроводов, «разгар» сопел двигателей и т. д.). Кроме того, на ход реакции влияет угол направления потока с поверхностью, так как в зависимости от этого угла разрушаются защитные слои, если они возникают на поверхности. Таким образом, скорости химических реакций сильно зависят от внешних условий (размещение).

Температура на процессы гетерогенных реакций оказывает очень сложное влияние, так как воздействует не только на скорость химической реакции, но и на процессы диффузии, на летучесть или растворимость продуктов реакции. Однако вообще влияние температуры на скорость гетерогенных реакций однозначно: с повышением температуры скорости гетерогенных реакций растут.

Одной из проблем химической кинетики в машиностроении является получение высоких и сверхвысоких мощностей в современных двигателях, для чего используются специальные синтетические топлива и высокоактивные окислители, позволяющие сжигать большие массы топлива в очень малые промежутки времени.

5.6. ГОМОГЕННЫЙ И ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Катализом называется процесс изменения скорости химической реакции при прочих одинаковых условиях за счет введения дополнительных веществ — *катализаторов*.

Положительным считается катализ, приводящий к ускорению химической реакции, а *отрицательным* — приводящий к замедлению химической реакции. Последний тоже применяется в машиностроении, например, добавка антидетонаторов к моторному топливу может рассматриваться как отрицательный катализ. Антидетонато-

* Знак минус показывает, что диффузия идет в сторону меньших значений концентраций.

ры (алкилы свинца и т. д.) содействуют обрыву цепей при реакциях горения и не дают им возможности перейти во взрыв*.

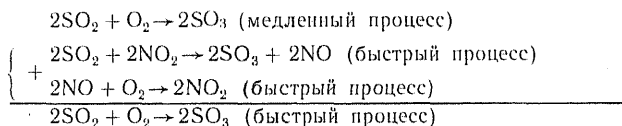
Катализатором называется вещество, изменяющее скорость химических реакций, но в результате реакции остающееся без изменений.

Если катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе (газы, раствор), то в этом случае катализ гомогенный, а если катализатор находится в другой фазе (твердое тело в газовой среде или в растворе), то катализ гетерогенный.

Гомогенный катализ осуществляется через промежуточные реакции с катализатором, и в результате происходит замена одной реакции с высокой энергией активации несколькими, у которых энергия активации ниже и, следовательно, скорость выше.

Явление гомогенного катализа известно очень давно. В 1823 г. Дёберейнер, исследуя ряд каталитических процессов, ввел в науку термины «катализ» и «катализатор». Каталитические процессы применялись в производстве издавна. Рассмотрим, например, гомогенный катализ при производстве серной кислоты камерным (башенным) способом.

Очень медленная реакция окисления SO_2 в SO_3 значительно ускоряется в присутствии оксидов азота, которые выделяются в башнях Гловера:



Суммируя две реакции с участием оксидов азота, получаем ту же самую реакцию окисления SO_2 в SO_3 кислородом. Катализатор дает с исходным веществом промежуточные продукты, которые, кстати, выделены в свободном виде (при нарушении нормального режима процесса), — нитрозосульфоновая и нитрозилсерная кислоты.

Наличие промежуточных реакций доказывается также тем, что каталитическое действие зависит от концентрации введенного катализатора.

Особенно важны процессы гомогенного катализа в биохимии, так как жизнедеятельность любых организмов, в том числе и человека, зависит от переработки продуктов питания в вещества, необходимые для развития и функционирования организмов, в относительно короткий промежуток времени.

Интересно, что реакция окисления иодоводорода пероксидом водорода (с. 115) также легко катализируется как неорганическими (Fe^{3+}), так и биологическими продуктами (вытяжка из хрена, горчицы и, наконец, слюна человека).

* Так как антидетонаторы при сгорании моторных топлив или ингибиторы, замедляющие коррозию, расходуются в процессе, то их можно назвать катализаторами лишь условно.

Гетерогенный катализ осуществляется на границе раздела катализатор — реагирующая система.

Вообще говоря, нельзя утверждать, что при гетерогенном катализе на границе раздела не образуется каких-либо промежуточных соединений, но основную роль в нем играет адсорбция.

Адсорбция возникает за счет свободной энергии поверхности, обусловленной неуравновешенностью частиц, образующих поверхностный слой (см. гл. 8). Притягивая к себе частицы из другой фазы, частицы поверхностного слоя уменьшают свою неуравновешенность, устанавливая связь с адсорбированными частицами и выделяя при этом энергию. По величине энергии, выделяющейся при адсорбции, можно отличить различные виды этого физико-химического процесса:

а) *физическая адсорбция*, проявляющаяся при низких температурах. Энергии выделяется мало, и адсорбированные частицы почти не меняют своего строения;

б) *активированная адсорбция* связана с более значительным выделением энергии. Адсорбированные частицы, взаимодействуя с поверхностью адсорбента, возбуждаются и изменяют свое строение. Обычно при этой форме адсорбции проявляется и каталитическое действие.

в) *хемосорбция* сопровождается большим выделением энергии, и адсорбированные частицы вступают в реакцию с поверхностью адсорбента (топохимические соединения).

Характерной особенностью хемосорбции является глубокое изменение вещества при адсорбции, что выражается в несовпадении продуктов десорбции с адсорбируемым веществом.

Этот вид адсорбции реже используется для каталитических процессов.

Таким образом, каталитическое воздействие поверхности сводится к двум факторам: увеличение концентрации на границе раздела и активирование адсорбированных молекул.

Как известно, смесь кислорода с водородом реагирует при комнатной температуре очень медленно, но если внести в смесь тонко-раздробленную платину (платинированный асбест), то газовая смесь реагирует со взрывом. Если направить струю водорода на платинированный асбест, то водород загорается на воздухе (Дёберейнер).

При гетерогенном катализе снижается энергия активации реагирующей системы за счет энергии адсорбции и повышается концентрация реагирующего вещества (или обоих веществ) на границе раздела — в результате скорость химических реакций возрастает (табл. 5.2).

Гетерогенный катализ широко применяется в химической промышленности при производстве различных продуктов: синтез аммиака, синтез формальдегида, окисление аммиака до оксида азота и т. д. Применение катализа при производстве различных продуктов имеет огромное экономическое значение, так как ускорение процесса равносильно введению новых производственных мощно-

Таблица 5.2. Изменение энергии активации некоторых реакций в присутствии катализаторов, кДж/моль

Уравнение реакции	Катализатор	Энергия активации гомогенной реакции	
		без катализатора	в присутствии катализатора
$N_2O \rightarrow N_2 + \frac{1}{2}O_2$	Au Pt	224,0	121,0 136,0
$NH_3 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$	W Os Mo	296,0	163,0 197,0 134—175,0
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	Cu Pt; Ni; Pd	182,0	29,0—50,2 41,8

стей, а путем катализа можно ускорить процесс в сотни и тысячи раз.

В машиностроении гетерогенный катализ используется для дожигания продуктов сгорания в двигателях внутреннего сгорания, в печах с беспламенным горением газа (катализирующие стенки) и т. д.

Вопросы и задачи

1. Определите время, необходимое для распада некоторого вещества на 90%, если период полураспада равен $T_{0,5} = 2$ ч, а процесс идет по уравнению первого порядка.

Если вещество распалось на 90%, то $x = 0,9a$, тогда по уравнению (5.10)

$$T_{0,9} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{a - 0,9a} = \frac{1}{k_1} \ln 10.$$

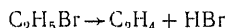
Разделим полученное уравнение на уравнение периода полураспада:

$$\frac{T_{0,9}}{T_{0,5}} = \frac{\frac{1}{k_1} \ln 10}{\frac{1}{k_1} \ln 2} = \frac{\ln 10}{\ln 2} = 3,33;$$

отсюда время распада на 90% будет:

$$T_{0,9} = T_{0,5} \cdot 3,33 = 6,66 \text{ ч.}$$

2. Константа скорости реакции



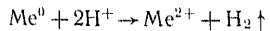
выражается уравнением (5.21). Найдите период полураспада бромистого этила при 300 и 1000 К, если $k_0 = 7,2 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}$, $A = 218 \text{ кДж/моль}$. Для 300 К константа скорости

$$k_{300} = 7,2 \cdot 10^{-26} \text{ с}^{-1}; \quad T_{0,5} = 2,67 \cdot 10^{21} \text{ ч};$$

для 1000 К константа скорости

$$k_{1000} = 25,5 \text{ с}^{-1}; \quad T_{0,5} = 2,72 \cdot 10^{-2} \text{ с.}$$

3. Металлический кубик со стороной 1 см растворяется в кислоте



Напишите уравнение скорости гетерогенной реакции и определите, во сколько раз возрастет скорость, если разделить исходный куб на кубики со стороной 0,1 см.

Ответ. В 10 раз.

4. Энергия активации гидрирования этилена в газовой среде без катализатора $A = 182$ кДж/моль. Определите, во сколько раз возрастет скорость реакции гидрирования в присутствии тонкораздробленной платины, если в этом случае энергия активации равна 41,8 кДж/моль (см. табл. 5.2), принять $T = 500$ К (расчет аналогичен задаче 2).

Ответ. $4,06 \cdot 10^{12}$ раз.

6.1. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАК ИСТОЧНИКИ
ИЛИ ПОТРЕБИТЕЛИ ЭНЕРГИИ

В результате химической реакции выделяется или поглощается энергия, так как реакция сопровождается перестройкой энергетических уровней атомов или молекул веществ, участвующих в ней, и веществ, образующихся в ходе реакции.

Реакции, при которых наблюдается выделение энергии, называются *экзотермическими* ($\bar{Q} > 0$).

Реакции, идущие с поглощением энергии, называются *эндотермическими* ($\bar{Q} < 0$)*. Выделение или поглощение энергии в результате процесса зависит от соотношения количеств энергии, затраченных на разрыв или возбуждение химических связей первоначально взятых веществ, и энергии, выделяющейся в результате образования новых химических связей в продуктах реакции.

Величина энергии отдельной химической связи очень мала. Её удобно выражать в электронвольтах на атом. Поскольку обычно в реакциях участвуют относительно большие количества веществ, то общие количества энергии получают также большие. Так, элементарный расчет показывает:

$$\text{на 1 атом: } 1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 1 \text{ В} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж},$$

$$\text{на 1 моль: } 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль} = 96,5 \text{ кДж/моль}.$$

Энергия, образующаяся в результате химических реакций, может выделяться в разных формах, но, конечно, в эквивалентных количествах. Так, например, фотохимические процессы при фотографии развиваются при поглощении квантов лучистой энергии галидами серебра и, наоборот, можно построить источник когерентного излучения — лазер, работающий на энергии химических реакций.

Затрачивая электрическую энергию, можно выделять нужные вещества из растворов или расплавов путем электролиза, с другой стороны, можно получить энергию за счет химических реакций, протекающих в гальванических элементах или аккумуляторах,

Чаще всего в результате химических реакций выделяется или поглощается тепловая энергия. Поэтому раздел химии, изучающий энергию химических реакций, исторически стал называться термхимией, а изменение энергии называется тепловым эффектом химической реакции и измеряется в килоджоулях на моль образовавшегося или сгоревшего вещества. Так как в зависимости от условий, в которых протекает химическая реакция, возможно выделе-

* Иногда названия «экзотермическое» или «эндотермическое» относятся к веществам, а это не совсем верно, так как эти названия характеризуют процесс.

ние или поглощение работы расширения газов ($p = \text{const}$), то различают тепловой эффект реакции при ($p = \text{const}$) \bar{Q}_p и тепловой эффект реакции при $v = \text{const}$ \bar{Q}_v , хотя разница между ними обычно невелика.

6.2. ЗАКОНЫ ТЕРМОХИМИИ

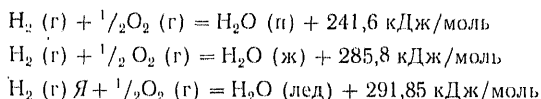
Первый закон термoхимии (Лавуазье и Лаплас, 1780—1784): *тепловой эффект образования данного соединения в точности равен, но обратен по знаку тепловому эффекту его разложения.*

Из закона Лавуазье—Лапласа следует невозможность построить вечный двигатель I рода, использующий энергию химических реакций.

Второй закон термoхимии (Г. И. Гесс, 1840): *тепловой эффект химической реакции не зависит от характера и последовательности отдельных ее стадий и определяется только начальными и конечными продуктами реакции и их физическим состоянием (при $p = \text{const}$ или при $v = \text{const}$).*

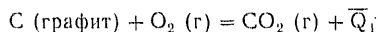
Г. И. Гесс первый принял во внимание физическое состояние реагирующих веществ, так как теплоты изменения агрегатных состояний веществ накладываются на тепловой эффект реакции, увеличивая или уменьшая его.

Рассмотрим, например, процесс образования воды в различных ее состояниях из газообразного водорода и газообразного кислорода. Уравнения термoхимического процесса запишем так, чтобы в результате каждой реакции получался 1 моль H_2O :

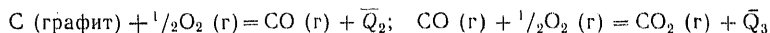


Как видим, агрегатное состояние полученной воды существенно сказывается на величине теплового эффекта.

Утверждение закона Гесса о том, что тепловой эффект процесса не зависит от его отдельных стадий и их последовательности, дает возможность рассчитывать тепловые эффекты реакций для случаев, когда их определить экспериментально или очень трудно, или вообще невозможно. Рассмотрим процесс окисления графита до CO_2 , который можно осуществить сразу:

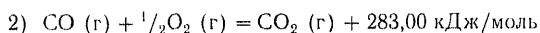
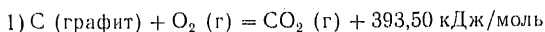


или по отдельным стадиям:

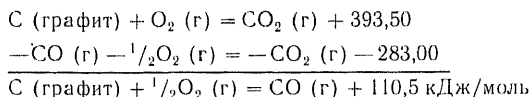


Поскольку для обоих случаев начальные продукты $\text{C}_{(\text{графит})}$ и $\text{O}_2 (\text{г})$ и продукты реакции $\text{CO}_2 (\text{г})$ одинаковы, должны быть равны и тепловые эффекты: $\bar{Q}_1 = \bar{Q}_2 + \bar{Q}_3$. Однако \bar{Q}_2 — эффект образования CO — определяется с большим трудом, так как реакция идет обратимо и при высоких температурах. Мы можем вычислить \bar{Q}_2 ,

используя закон Гесса, так как известны тепловые эффекты двух других реакций:



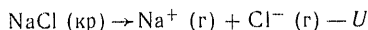
Вычитая из уравнения (1) уравнение (2), получаем



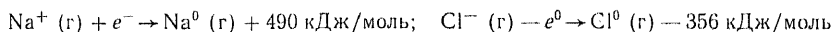
Отсюда $\bar{Q}_2 = 110,5 \text{ кДж/моль}$.

Применение закона Гесса чрезвычайно расширило возможности термохимии, позволяя производить точные расчеты тепловых эффектов образования целого ряда веществ, опытные данные по которым получить было трудно. Термохимические расчеты можно применять и для более сложных случаев. Ранее (в гл. 4) указывалось, что расчет по уравнению (4.9) энергии моля идеальной ионной кристаллической решетки дает хорошее совпадение с опытными данными. Здесь следует отметить, что фактически опытные данные получают из расчетов по закону Гесса. Так, для расчета энергии кристаллической решетки на основании имеющихся экспериментальных данных пользуются умозрительным циклом Борна — Габера:

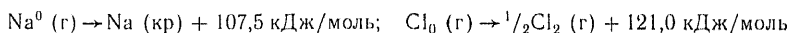
1) чтобы перевести моль кристалла в отдельные положительные и отрицательные ионы, потребуется затратить энергию кристаллической решетки U :



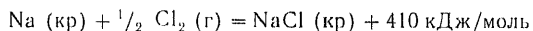
2) переводя полученные ионы в нейтральные атомы, получим обратно энергию ионизации и затратим энергию сродства к электрону для отрицательного иона:



3) переведем нейтральные атомы, находящиеся в состоянии идеального газа, в устойчивые состояния: атомы металла в кристаллическое состояние (получив при этом обратно энергию возгонки или сублимации), а атомарный хлор — в молекулярный газ (получив обратно энергию диссоциации молекул):



4) соединим твердый металл и газообразный окислитель и получим при этом моль твердого кристалла, теплота образования которого \bar{Q} известна:



Сумма энергий всех процессов по циклу Борна — Габера должна быть равна нулю, так как мы получили в результате исходное ве-

щество. Из опыта энергия кристаллической решетки равна $U = 772,5$ кДж/моль. Рассчитаем энергию кристаллической решетки по уравнению А. Ф. Капустинского (в тех же единицах)

$$U = 107,133 \frac{z_1 z_2}{r_1 + r_2} \sum n,$$

где $r_1 = 0,098$ нм — радиус иона Na^+ ; $r_2 = 0,181$ нм — радиус иона Cl^- ; z_1, z_2 — валентности, равные единице. Подставляя числовые значения, получаем

$$U = 107,133 \frac{1}{0,279} \cdot 2 = 770 \text{ кДж/моль.}$$

Как видно, в данном случае совпадение расчета по уравнению (4.9) и расчета по циклу Борна—Габера хорошее, однако оно будет хуже для более сложных кристаллов (поляризация, увеличение ковалентных полярных связей).

Закон Гесса в наши дни применяют главным образом для расчета термодинамических функций — энтальпий, которые сейчас используются для термохимических расчетов. Термохимия, исторически сложившаяся раньше термодинамики, в настоящее время претерпела некоторые изменения и стала разделом химической термодинамики.

6.3. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика изучает изменения энергии в результате процессов в материальных системах, приводящих к изменению состава и свойств физических тел, из которых построена данная система.

Термодинамической системой называется комплекс взаимодействующих между собой физических тел, мысленно обособленный от окружающей среды.

Системы бывают *изолированные*, в которых энергообмен и массообмен с окружающей средой отсутствуют, и *замкнутые*, в которых возможен энергообмен с окружающей средой, но не возможен обмен веществом. *Незамкнутые* системы рассматриваются в термодинамике необратимых процессов.

Системы можно разделить на гомогенные, или однородные, не имеющие физических границ раздела между отдельными частями, так как во всех частях системы свойства одинаковы (например, ненасыщенный раствор), и системы гетерогенные, или неоднородные, разделяющиеся на отдельные части физическими границами раздела, на которых свойства системы резко изменяются. Часть гетерогенной системы, ограниченная физическими границами раздела, на-

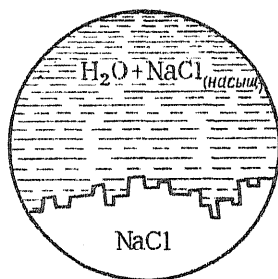


Рис. 82. Гетерогенная система — система насыщенного раствора

зывается фазой. Например, насыщенный раствор, соприкасающийся с растворяемым веществом, представляет собой гетерогенную систему (рис. 82).

Состояние системы определяется физическими параметрами; в простейшем случае идеального газа — это давление и температура, так как $v = f(p, T)$.

Изменение параметров системы вызывает *процесс*. Если процесс заключается в последовательном изменении параметров, приводящих в конечном итоге систему в исходное состояние, то такой процесс называется *циклом*.

Химическая термодинамика, так же как и общая термодинамика, основана главным образом на двух законах (началах).

6.4. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики, окончательно сформулированное Джоулем в середине XIX в., представляет собой закон сохранения энергии. Для замкнутых систем, обменивающихся энергией с окружающей средой, уравнение первого закона термодинамики имеет вид

$$Q = \Delta U + A, \quad (6.1)$$

где Q — энергия, сообщенная системе; ΔU — приращение внутренней энергии системы; A — работа, совершенная системой.

Энергия, сообщенная системе (Q), может быть тепловой или другой формой энергии, так как первый закон термодинамики справедлив для любых процессов. Если система поглощает энергию, то Q принимает положительное значение, т. е. знак Q обратен знаку теплового эффекта реакции:

$$Q = -Q. \quad (6.2)$$

Внутренняя энергия системы (U) включает все виды энергии, заключенные в веществах, составляющих систему, кроме энергии, созданной гравитационными, электрическими или магнитными полями, а также кроме кинетической энергии системы в целом (для движущейся системы). Таким образом, U — сумма всех видов тепловой энергии движения элементарных частиц, энергии связи и энергии агрегатных состояний. Это сложная термодинамическая функция, полностью определяемая состоянием системы или соответствующим сочетанием параметров (p и T). Если система поглощает энергию, то запас внутренней энергии растет ($\Delta U > 0$).

Если работа совершается системой, то A — положительная величина; если же работа совершается над системой, то A отрицательна (например, сжатие газа).

Как Q , так и A в уравнении (6.1) характеризуют процесс и от состояний системы (начального и конечного) зависят неоднозначно, так как из начального состояния подойти к конечному состоянию можно разными путями и с различным поглощением энергии и различной величиной работы. Поэтому уравнение (6.1)

мы не можем записать в дифференциальной форме, так как только одно приращение ΔU однозначно определяется параметрами состояния p, v, T .

Если известен закон изменения параметров в данном процессе, то уравнение первого закона термодинамики можно записать в дифференциальной форме и исследовать математически. В области применения химических реакций наиболее часто встречаются процессы, протекающие при постоянном объеме (изохорический) и при постоянном давлении (изобарический).

1. **Изохорический процесс:** $v = \text{const}$. В этом случае параметры p и T связаны между собой уравнением Гей-Люссака, $p/T = \text{const}$. Уравнение (6.1) записывается в дифференциальной форме

$$dQ = dU + dA. \quad (6.3)$$

Но если объем постоянен, значит работа расширения или сжатия газа совершаться не может: $dA = p dv = 0$. Следовательно, $dQ = dU$; приравниваем частные производные по температуре:

$$\left[\frac{\partial Q}{\partial T} \right]_v = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_v = C_v$$

или

$$dU = C_v dT, \quad (6.4)$$

где C_v — теплоемкость при постоянном объеме. Уравнение (6.4) позволяет вычислять изменение внутренней энергии системы при изменении температуры, если не происходит каких-либо изменений агрегатного или полиморфного состояния.

Как известно, при химической реакции внутренняя энергия изменяется: если энергия выделяется, то это соответствует уменьшению запаса внутренней энергии, и наоборот. Поэтому тепловой эффект и изменение внутренней энергии имеют обратные знаки:

$$\Delta U = -\bar{Q}_v. \quad (6.5)$$

2. **Изобарический процесс:** $p = \text{const}$. В этом случае по закону Гей-Люссака $v/T = \text{const}$. Кроме того, из уравнения (6.3) не выпадают отдельные члены, так как при постоянном давлении расширение и сжатие газа возможно, как и нагревание и охлаждение. В этом случае $dQ = dU + p dv$. После интегрирования в пределах 1—2 получим

$$Q_{1-2} = U_2 - U_1 + p v_2 - p v_1 = (U_2 + p v_2) - (U_1 + p v_1).$$

Выражение в скобках $(U + p v)$ представляет собой термодинамическую функцию, которую назовем *энтальпией* H :

$$H = U + p v. \quad (6.6)$$

Энтальпия — это энергосодержание системы, включающее внутреннюю энергию и работу. Тогда

$$Q_{1-2} = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (6.7)$$

Если система поглощает энергию Q_{1-2} , то ΔH больше нуля, и если в этой системе происходит химическая реакция, то она будет эндотермической:

$$\Delta H = -\bar{Q}_p. \quad (6.8)$$

Так как в дальнейшем мы будем использовать понятие разности энтальпий химической реакции, то необходимо помнить соотношение

<i>Экзотермические реакции</i>	<i>Эндотермические реакции</i>
$\Delta H < 0; Q_p > 0$	$\Delta H > 0; \bar{Q}_p < 0$

Разность энтальпий химической реакции обратна по знаку тепловому эффекту реакции при постоянном давлении. Для вычисления энтальпии исходим из соображений, что $Q = \Delta H$; приравниваем частные производные по температуре:

$$\left[\frac{\partial Q}{\partial T} \right]_p = \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_p = C_p \quad (6.9)$$

или $d(\Delta H) = C_p dT$, где C_p — теплоемкость при постоянном давлении. При расчете ΔH следует учитывать не только изменение энергосодержания системы в зависимости от температуры, но и изменение агрегатных и полиморфных состояний, при котором происходит поглощение энергии при постоянной температуре:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \sum \int_{T=0}^T C_p dT + \sum \Delta H_{\text{превращ.}} \quad (6.10)$$

Таким образом, энтальпия — сложная математическая функция, определяющая энергию, необходимую для приведения системы в данное состояние, и учитывающая изменение внутренней энергии и совершаемую работу.

На рис. 83 приведены кривые зависимости энтальпии от температуры для газов, используемых как плазмообразователи в плазмотронах.

Для исследования процессов, происходящих в материальных системах, мы пользуемся не абсолютными значениями энтальпий, а их изменением (разностью) между начальным и конечным состояниями системы. Разности энтальпий мы можем измерять с любой степенью точности, отсчитывая энтальпии не от абсолютного нуля, а от любого, но всегда одного и того же уровня (рис. 84). За такой уровень приняты стандартные условия: $T = 298,15 \text{ К}$, $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Кроме того, для термохимических расчетов приняты следующие два условия:

1. Разность энтальпий простых веществ (ΔH^0) в состоянии, устойчивом при стандартных условиях, принимается равной нулю. Например: $\Delta H_{\text{H}_2}^0 = 0$, но $\Delta H_{\text{H}}^0 > 0$ (так как для образования атомарного водорода при стандартных условиях надо затратить энергию диссоциации, равную $217,9 \text{ кДж/моль}$).

2. Разность энтальпий сложного вещества обратна по знаку

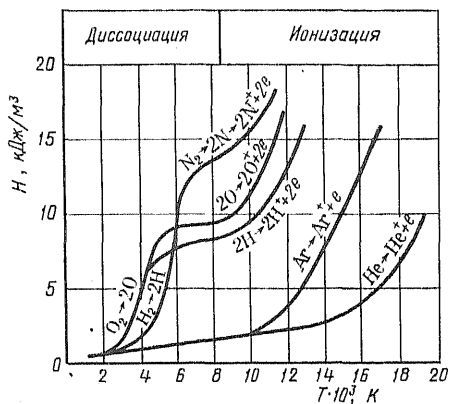


Рис. 83. Изменение энтальпии газов при высоких температурах

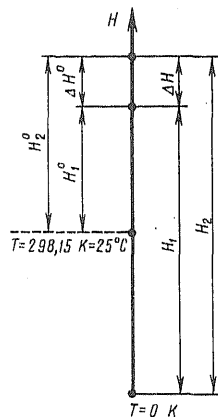


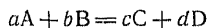
Рис. 84. Схема отсчета значений энтальпий от 0 К и от стандартных условий (298, 15 К)

и равна тепловому эффекту при постоянном давлении ($-\bar{Q}_p$) реакции его образования из простых веществ в состоянии, устойчивом при стандартных условиях, т. е. энтальпии образования. Например:

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -241,8 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{\text{NO}}^0 = +90,37 \text{ кДж/моль}.$$

В настоящее время стандартные разности энтальпий (ΔH^0) и их зависимости от температуры ($H_T^0 - H_{298,15}^0$) можно найти в справочной литературе для очень большого числа неорганических и органических соединений (некоторые данные см. в приложении).

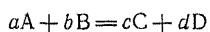
Термохимические расчеты с использованием табличных данных значительно упростились. Рассмотрим пример расчета разности энтальпий химической реакции в общем виде для уравнения



где А, В, С, D — символы реагирующих веществ: a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты.

Исходные вещества ($aA + bB$) соответствуют начальному состоянию системы, и сумма их энтальпий вычитается, так как они в результате процесса исчезают, конечные продукты ($cC + dD$), составляющие конечную систему, появляются в процессе, и их энтальпии входят со знаком плюс. Если данное вещество в уравнение химической реакции входит с коэффициентом, отличным от единицы, то при суммировании энтальпий эти коэффициенты надо взять как множители.

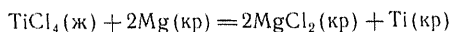
Во избежание возможных ошибок надо суммирование энтальпий производить непосредственно под уравнением химической реакции



$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 = -a\Delta H_A^0 - b\Delta H_B^0 + c\Delta H_C^0 + d\Delta H_D^0.$$

Подставляя значения энтальпий из справочной литературы, находим $\Delta H_{\text{реакции}}^0$.

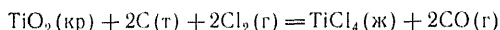
Допустим, нужно определить разность энтальпий реакции восстановления TiCl_4 металлическим магнием:



$$\Delta H_1^0 = -(-800) - 0 + 2(-641,38) + 0.$$

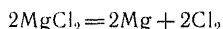
Стандартные энтальпии магния и титана равны нулю, так как магний и титан находятся в кристаллическом состоянии, устойчивом при стандартных условиях. Разность энтальпий реакции $\Delta H_1^0 = 800 - 1282,76 = -482,76$ кДж, т. е. разность энтальпий меньше нуля ($\Delta H < 0$), следовательно, реакция экзотермическая.

Однако общий процесс получения титана вытеснением его магнием из тетрахлорида титана — процесс эндотермический. Он осуществляется по стадиям: сначала диоксид титана переводится в тетрахлорид:



$$\Delta H_2^0 = -(-942,6) - 0 - 0 + (-800) + 2(-110,5) = -78,4 \text{ кДж.}$$

Свободный хлор для первой реакции и свободный магний для второй реакции можно получить электролитическим разложением:



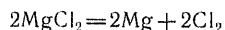
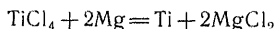
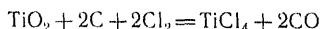
$$\Delta H_3^0 = -2(-641,38) + 0 + 0 = 1282,76 \text{ кДж.}$$

Таким образом, общее изменение энтальпии системы составит

$$\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 = -482,76 - 78,4 + 1282,76 = +721,6 \text{ кДж.}$$

Следовательно, для получения 1 моль Ti необходимо затратить 721,6 кДж энергии (не считая потерь энергии на нагревание до необходимых температур и т. д.).

Все расчеты можно значительно упростить, если предварительно проследить по стадиям процесс восстановления титана, суммировать все стадии и провести расчет по окончательному уравнению:



Однако по этой схеме процесс реально не пойдет, так как отдельные стадии требуют для своего развития различных условий (T, p).

Определив разность энтальпий результирующей реакции, мы получим тот же самый результат:



$$\Delta H^0 = -(-942,6) + 0 + 0 + 2(-110,5) = +721,6 \text{ кДж.}$$

Приведенный расчет еще раз подтверждает закон Г. И. Гесса о независимости энергоизменения от последовательности и характера отдельных стадий процесса.

Чтобы получить разность энтальпий реакций для более высоких температур, чем стандартные, используют зависимость разности энтальпий от температуры и учитывают при этом изменения энергии, потребной для нагрева данных веществ и для изменения их фазовых состояний:

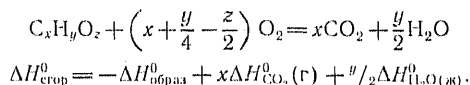
$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \int_{298,15}^T C_p dT + \Delta H_{ф.п.} \quad (6.11)$$

Для многих веществ эти функции рассчитаны и приведены в справочных таблицах ($\Delta H_T - H^0$).

Если абсолютное значение разности энтальпий реакций достаточно велико (300—400 кДж), то в первом приближении температурной зависимостью можно пренебречь, так как теплоемкости измеряются в Дж/(моль·К), а разности энтальпий — в кДж/моль, т. е. на 3 порядка выше.

Для органических соединений в справочных таблицах часто приводится разность энтальпий горения этих веществ, рассчитанная для случая образования жидкой воды, так как обычно определения производятся в калориметрических бомбах, охлаждаемых по окончании опыта до комнатной температуры.

Зная разность энтальпий сгорания, легко определить разность энтальпий образования органического вещества. Схема расчета приведена для общего случая горения органического вещества:



Отсюда

$$\Delta H_{образ}^0 = \Delta H_{сгор}^0 + x\Delta H_{CO_2(г)}^0 + \frac{y}{2}\Delta H_{H_2O(ж)}^0.$$

Атомы других элементов (Cl, N, S и т. д.), входящие в состав органической молекулы, при горении выделяются в молекулярном виде или в виде устойчивых оксидов (SO_2 , P_2O_5), так как горение происходит в атмосфере кислорода ($3 \cdot 10^5$ Па).

6.5. ЭЛЕМЕНТЫ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики — закон сохранения энергии — рассматривает уже свершившиеся процессы, но не указывает направление процесса химической реакции, ее возможность и полноту протекания, а это представляет собой основную задачу при исследовании любого процесса, особенно высокотемпературного.

Так, например, водород и кислород, соединяясь со взрывом, при обычных температурах образуют воду, при высоких температурах реагируют обратимо, а при температуре выше 4000 К существ-

вание водяного пара практически невозможно. Таким образом, разность энтальпий реакции еще не определяет возможности ее протекания в данных конкретных физических условиях.

Изменение химической энергии зависит от условий, поэтому развитие химических реакций, как и всех остальных процессов, например тепловых, определяется вторым началом термодинамики. Согласно второму началу термодинамики (сформулированному в окончательной форме Клаузиусом и Гельмгольцем в середине XIX в.) теплота может переходить в работу только при наличии разности температур и не целиком, а с определенным термическим коэффициентом полезного действия (η):

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (6.12)$$

где A — работа, полученная за счет перехода теплоты от тела с высокой температурой (T_1) к телу с низкой температурой (T_2); Q_1 — теплота, взятая у нагретого тела с температурой T_1 ; Q_2 — теплота, отданная холодному телу с температурой T_2 .

Схема перехода теплоты и выделения работы показана на рис. 85. Учитывая, что температура выражена в абсолютной шкале, мы видим, что КПД тепловых машин вообще невелик. Например, КПД теплоэлектростанции, работающей с перегревом пара до 673 К и с конденсатором при $T_2 = 323$ К

$$\eta = \frac{673 - 323}{673} = 0,52, \text{ или } 52\%.$$

(И это без учета всех остальных потерь в рабочем цикле турбин и механических потерь!)

Таким образом, для любых процессов, протекающих под действием разности потенциалов (grad P), каковой для тепловых процессов является разность температур, для электрических — разность потенциалов, для механических — разность высот и т. д., общим является сравнительно низкий коэффициент полезного действия. Значение КПД обращается в единицу, если в уравнении (6.12) $T_2 \rightarrow 0$, но абсолютный нуль недостижим (третье начало термодинамики). Следовательно, всю энергию нагретого тела при температуре T_1 в работу превратить нельзя.

Заряд q проходит разность потенциалов, совершая работу

$$A = q(U_1 - U_2). \quad (6.13)$$

Однако всю энергию он отдает только в том случае, если $U_2 \rightarrow 0$.

Вода вращает турбину при перепаде уровней воды: верхний бьеф — нижний бьеф плотины:

$$A = mg(h_1 - h_2). \quad (6.14)$$

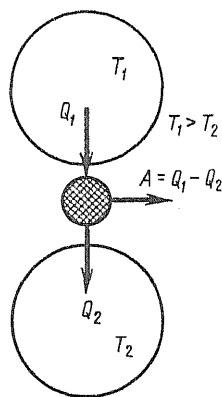


Рис. 85. Схема тепловой машины по второму началу термодинамики

Однако всю энергию положения (потенциальную) вода отдаст только в том случае, если $h_2 \rightarrow 0$, т. е. вода будет падать до центра земли, что невозможно.

Таким образом, при совершении работы часть общей энергии системы остается неиспользованной.

При течении химических реакций энтальпия начальных продуктов не может вся перейти в работу или теплоту, так как в конечных продуктах реакции сумма энтальпий не равна нулю. Если градиент движущих сил (T , U , h и т. д.) равен нулю, то и работа, совершающаяся в процессе, равна нулю, а система будет находиться в состоянии равновесия: при $T_1 = T_2$ закончится теплообмен: электрический заряд не осуществляет работы, если $U_1 = U_2$ турбины не работают при спущенной плотине; химическая реакция будет достигать равновесия, когда количество полученных конечных продуктов равно количеству разложившихся конечных продуктов на первоначальные за единицу времени.

Исследуя выражение для КПД тепловой машины, Клаузиус ввел новую термодинамическую функцию, которую назвал *энтропией*. В самом деле:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

отсюда

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0. \quad (6.15)$$

Таким образом, при проведении цикла в идеальной тепловой машине (цикл Карно) и получении механической работы отношение полученной теплоты к температуре нагретого источника равно такому же отношению для холодного источника. Так как Q является в уравнении (6.15) приращением энергии, то можно это отношение записать в дифференциальной форме для элементарных циклов:

$$\frac{dQ_2}{T_2} - \frac{dQ_1}{T_1} = 0;$$

суммируя изменения по всему циклу тепловой машины, можно записать

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (6.16)$$

где dQ — приращение теплоты; T — соответствующая температура; \oint — интеграл по замкнутому контуру.

Подынтегральное выражение Клаузиус принял за приращение новой функции S — энтропии:

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad \text{или} \quad \oint dS = 0. \quad (6.17)$$

Энтропия представляет собой функцию параметров состояния (p , v , T) и может оценить направление процесса в системе, стремящейся к равновесию, так как для идеального или равновесного процесса ее изменение равно нулю: $dS = 0$.

В самом деле, заменяя dQ на изменение внутренней энергии и работы $dQ = dU + p dv$, можно записать

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p dv}{T}. \quad (6.18)$$

Если $U = \text{const}$ и $v = \text{const}$, то в идеальном процессе $dS = 0$, что, по существу, определяет равновесие системы (обратимый процесс), и в этом случае энтропия стремится к максимальному значению:

$$S \rightarrow S_{\text{max}}.$$

Приращение энтропии определяется развитием необратимых процессов, протекающих самопроизвольно, которые прекращаются только при достижении равновесия в системе.

Однако требование постоянства внутренней энергии системы исключает возможность использования только одной этой функции для исследования химических реакций, при которых внутренняя энергия веществ, составляющих систему, неизбежно меняется.

Гиббс предложил другую термодинамическую функцию, исследуя которую можно определить направление процессов в системе, стремящейся к равновесию при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$:

$$G = H - TS, \quad (6.19)$$

где G — энергия Гиббса (или термодинамический потенциал, как назвал эту функцию Гиббс); H — энтальпия; S — энтропия; T — абсолютная температура.

Опуская все математические исследования термодинамической функции G , можно считать, что *функция G для системы, стремящейся к равновесию, убывает, при достижении равновесия она принимает минимальное значение ($G \rightarrow G_{\text{min}}$), а ее приращение обращается в нуль ($\Delta G = 0$).*

6.6. ЭНТРОПИЯ

Наиболее информативной термодинамической функцией в уравнении (6.19) является энтропия S .

Значение энтропии легко определить только для состояния идеального газа. Используем для вычисления S уравнение (6.18), где dU — изменение внутренней энергии, равное для идеального газа $C_v dT$, т. е. теплоемкости при постоянном объеме, умноженной на приращение температуры; $p dv$ — приращение работы, которое можно представить как $RT \frac{dv}{v}$, заменив p на RT/v . Отсюда

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}. \quad (6.20)$$

После интегрирования в пределах $0—T$ получаем

$$S_T = S_0 + C_v \ln T + R \ln v, \quad (6.21)$$

где S_T — энтропия при температуре T ; S_0 — энтропийная постоянная; C_v — теплоемкость при постоянном объеме; v — молярный объем.

Таким образом, энтропия моля идеального газа является функцией T и p (так как молярный объем зависит от T и p).

Выражение (6.21) применимо лишь для чистого идеального газа, так как для смесей газов, даже при отсутствии между ними химических реакций, энтропия смеси будет возрастать за счет необратимых процессов диффузии, приводящей к распределению компонентов по всему объему газовой смеси.

Рассмотрим процесс самопроизвольного смешения двух газов. Пусть в двух частях объема, разделенного перегородкой r (рис. 86, а), находится n_1 молей первого газа и n_2 молей второго газа при $p, T = \text{const}$.

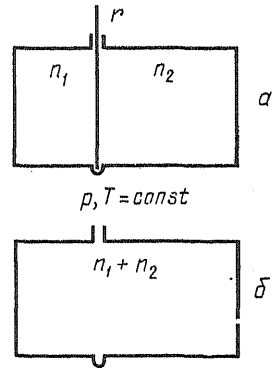


Рис. 86. Схема для расчета энтропии при самопроизвольном смешении двух газов

$$S_{\text{общ}} = n_1(S_{01} + C_{v1} \ln T + R \ln v) + n_2(S_{02} + C_{v2} \ln T + R \ln v) = n_1 S_1 + n_2 S_2, \quad (6.22)$$

где S_1 и S_2 — молярные энтропии первого и второго газов. Удалим перегородку r и дадим возможность газам образовать смесь, равномерно распределенную по всему объему $v_0 = v(n_1 + n_2)$ (рис. 86, б), где v — молярный объем газа при данных p и T .

На каждый моль компонентов смеси приходится пропорциональные части объема:

$$\frac{v_0}{n_1} = v \frac{n_1 + n_2}{n_1} \quad \text{и} \quad \frac{v_0}{n_2} = v \frac{n_1 + n_2}{n_2}.$$

Подставляем значения этих объемов в уравнение (6.21) и получаем значения энтропии для одного моля компонента в смеси:

$$S'_1 = S_{01} + C_{v1} \ln T + R \ln v + R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1};$$

$$S'_2 = S_{02} + C_{v2} \ln T + R \ln v + R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2}.$$

Общий запас энтропии в смеси газов тоже увеличился:

$$S_{\text{общ}} = n_1 S_1 + n_1 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 S_2 + n_2 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2}. \quad (6.23)$$

Приращение энтропии в газовой смеси зависит от соотношения чисел молей компонентов n_1 и n_2 . Если положить, что $n_1 \rightarrow 0$, то энтропия этого газа

$$S'_1 = S_1 + n_1 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} \rightarrow 0$$

но доля, вносимая этим компонентом в общий запас энтропии системы, также стремится к нулю: $n_1 S'_1 \rightarrow 0$. В то же время если $n_1 \rightarrow 0$, то $(n_1 + n_2)/n_2$ стремится к 1, а $n_2 R \ln [(n_1 + n_2)/n_2]$ тоже

Зависимость энтропии от температуры определяется из уравнения

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_p dT}{T}, \quad (6.27)$$

где C_p — теплоемкость при постоянном давлении [$C_p = f(T)$].

Общая формула температурной зависимости с учетом возможных агрегатных превращений будет

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_{пл}} \frac{C_p^l dT}{T} + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_p^ж dT}{T} + \frac{\Delta H_{кип}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_p^g dT}{T}. \quad (6.28)$$

Для удобства расчетов и построения таблиц в справочниках приняты *стандартные значения энтропий* при $T = 298,15$ К и $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па, т. е. значения при тех же условиях, что и в случае расчета энтальпий (с. 142). Некоторые значения стандартных энтропий приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Значения стандартных энтропий S^0 для некоторых веществ [Дж/(моль · К)]

Вещество	S^0	Вещество	S^0	Вещество	S^0	Вещество	S^0
H ₂ O (г)	188,74	H (г)	114,6	Cl ₂ (г)	223,0	CO ₂ (г)	213,6
H ₂ O (ж)	69,96	H ₂ (г)	130,6	HCl (г)	186,7	FeO (кр)	58,79
H ₂ O (кр)	39,33	O ₂ (г)	205,03	CO (г)	197,4	α-Fe (кр)	25,15

Стандартные энтропии для некоторых неорганических и органических веществ приведены в приложении в конце книги.

Как видно из табл. 6.1, для воды наблюдается рост энтропии при изменении ее агрегатных состояний от кристаллов к газу.

При переходе вещества от упорядоченного состояния (кристалл) в жидкое или газообразное состояние энтропия моля вещества растет.

Больцман, развивая статистические идеи в термодинамике, впервые показал сущность энтропии для идеальных газов, определив ее пропорциональность термодинамической вероятности W_i :

$$S = k \ln W_i. \quad (6.29)$$

Термодинамическая вероятность W_i рассматривается как число возможных способов построения данной системы или число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние вещества. Естественно, чем более упорядочена система, например кристалл, тем меньше возможных микросостояний (отклонений от равновесного состояния) и тем меньше энтропия.

При температуре абсолютного нуля тепловое движение прекращается и энтропия идеального кристалла $S \rightarrow 0$. Нагревание, плавление, испарение, образование растворов увеличивают неупорядоченность, и энтропия растет.

Стандартные энтропии простых веществ ($p, T = \text{const}$) являются периодическими свойствами, закономерно изменяющимися в пределах периодов и групп. На рис. 87 приведены стандартные энтро-

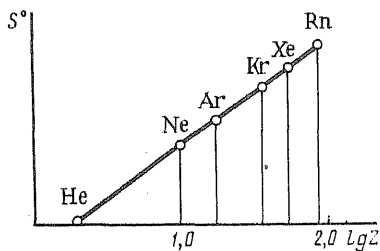


Рис. 87. Зависимость энтропии моля инертных газов от Z ($T=298,15$ К; $p=1,013 \cdot 10^5$ Па)

пий инертных газов в зависимости от $\lg Z$, а на рис. 88 — стандартные энтропии двухатомных газов. В обоих случаях зависимость линейная.

Для выявления периодичности в значениях энтропий следует брать данные для одинаковых агрегатных состояний. Более того, полиморфизм кристаллов также сказывается на значениях энтропий и поэтому лучше сопоставлять энтропии твердых тел, кристаллизующихся в одинаковой системе.

На рис. 89 приведены значения стандартных энтропий для металлов IA-группы, образующих объемно центрированную решетку, в зависимости от $\lg Z$. Отчетливо видна линейная связь $S = k \lg Z$.

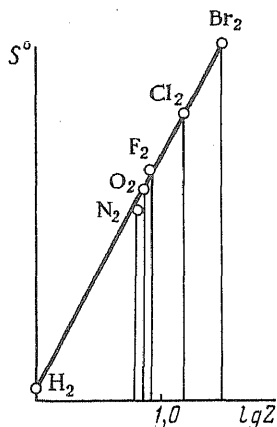


Рис. 88. Зависимость энтропии моля двухатомных газов от Z ($T=298,15$ К; $p=1,013 \cdot 10^5$ Па)

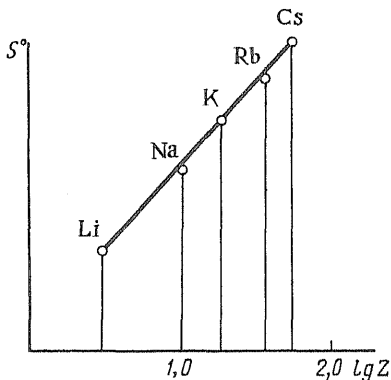


Рис. 89. Стандартные энтропии металлов IA-группы в зависимости от Z

На рис. 90 приведены данные для металлов IIА-группы, где отклонения от прямой значительно больше, так как эти элементы образуют различные кристаллические решетки (Be, Mg — гексагональная плотной упаковки; Ca, Sr, Ba — гранецентрированная кубическая).

Термодинамические свойства химических соединений проявляют периодичность, как и все остальные свойства веществ (М. Х. Карапетянц).

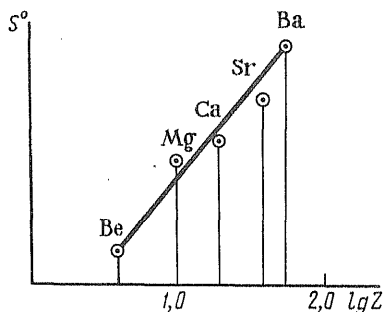


Рис. 90. Стандартные энтропии металлов IIА-группы в зависимости от Z

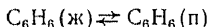
6.7. ЭНЕРГИЯ ГИББСА И РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЙ

Энергия Гиббса задается уравнением (6.19); для систем, стремящихся к состоянию равновесия (обратимый процесс), она убывает ($\Delta G < 0$) и при достижении равновесия ($\Delta G = 0$) энергия Гиббса принимает минимальное значение. Таким образом, условие равновесия системы

$$\Delta G = 0. \quad (6.30)$$

Для системы из нескольких веществ, взаимодействующих между собой, энергия Гиббса суммируется так же, как и энтальпии, т. е. вещества, получающиеся в процессе, имеют знак «+», вещества исчезающие «—».

Рассмотрим, например, процесс испарения бензола в замкнутой среде:



Изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G = -G_{C_6H_6(ж)} + G_{C_6H_6(п)}. \quad (6.31)$$

Подставим в уравнение (6.31) значения функций, определяющих G , и найдем условия равновесия:

$$\Delta G = -\Delta H_{C_6H_6(ж)} + TS_{C_6H_6(ж)} + \Delta H_{C_6H_6(п)} - TS_{C_6H_6(п)} = 0.$$

Температуру кипения бензола при $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па можно определить, так как только при этой температуре будет существовать равновесие в системе:

$$T_{\text{кип}} = \frac{-\Delta H_{C_6H_6(ж)} + \Delta H_{C_6H_6(п)}}{S_{C_6H_6(п)} - S_{C_6H_6(ж)}}. \quad (6.32)$$

Подставим числовые значения энтальпий и энтропий, взятых из таблицы приложения:

Вещество	$C_6H_6(ж)$	$C_6H_6(п)$
ΔH^0 , кДж/моль	+49,04	+82,93
S^0 , кДж/(моль · К)	173,2	269,2

$$T_{\text{кип}} = \frac{-49\,040 + 82\,930}{269,2 - 173,2} = 353 \text{ К (80}^\circ\text{C)}.$$

Совпадение расчета и опытных данных (80,10°C) хорошее, несмотря на то, что мы не учитывали поправки на температуру, в то время как $\Delta H = f(T)$ и $S = f(T)$, а считали их при стандартных условиях.

Если рассматриваемая система состоит из нескольких веществ, то в выражение энергии Гиббса войдут не просто значения энтропии каждого вещества, но и поправка на смешение (6.25):

$$G = H - TS' = H - TS + RT \ln N_i. \quad (6.33)$$

6.8. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ В ГОМОГЕННОЙ СРЕДЕ

Для примера рассмотрим процесс диссоциации молекулярного водорода на атомы:



Условия равновесия системы требуют, чтобы общая гиббсова энергия стремилась к минимальному значению и приращение ее при этом равнялось нулю. Суммируя G для всех компонентов химически реагирующей системы, мы должны при равновесии общее изменение гиббсовой энергии получить равным нулю.

Подсчитаем общее изменение гиббсовой энергии для диссоциации молекул водорода на атомы:

$$\Delta G = -G_{\text{H}_2} + 2G_{\text{H}} = 0. \quad (6.34)$$

Подставляем значения с учетом уравнения (6.33):

$$\Delta G = -\Delta H_{\text{H}_2} + TS_{\text{H}_2} - RT \ln N_{\text{H}_2} + 2\Delta H_{\text{H}} - 2TS_{\text{H}} + 2RT \ln N_{\text{H}} = 0. \quad (6.35)$$

Группируем члены уравнения следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{реакц}} &= -\Delta H_{\text{H}_2} + 2\Delta H_{\text{H}}; \quad \Delta S_{\text{реакц}} = -S_{\text{H}_2} + 2S_{\text{H}}; \\ -RT \ln N_{\text{H}_2} + 2RT \ln N_{\text{H}} &= RT \ln \frac{N_{\text{H}}^2}{N_{\text{H}_2}} = RT \ln K_N, \end{aligned}$$

где

$$K_N = N_{\text{H}}^2 / N_{\text{H}_2} \quad (6.36)$$

соотношение молярных долей реагирующих веществ при равновесии или *константа равновесия*.

Подставляя принятые обобщения в уравнение (6.35), получаем

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + RT \ln K_N = 0, \quad (6.37)$$

отсюда

$$\ln K_N = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (6.38)$$

Константа равновесия, определяемая отношением молярных долей реагирующих веществ в момент равновесия, является сложной термодинамической функцией.

Термодинамическое равновесие для химически реагирующей системы характеризуется отсутствием выделения или поглощения энергии и постоянным составом системы при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$.

Означает ли это отсутствие химических реакций в системе? Нет, и в нашем случае молекулы водорода продолжают распадаться на атомы, а из атомов вновь образуются молекулы водорода, но эти процессы протекают взаимно компенсированно и общее число атомов и молекул водорода остается постоянным.

Выражение для константы равновесия записывается так, чтобы концентрации конечных продуктов реакции входили в числитель, а начальных веществ — в знаменатель дроби [см. (6.36)]. Величина константы равновесия и ее размерность зависят от способа измерения концентраций.

Константа равновесия, выраженная через молярные доли, удобна тем, что она не имеет размерности. Однако выражение константы равновесия через молярные доли и обозначение ее K_N допустимо лишь для достаточно разреженных систем, в которых влияние межмолекулярных сил на активность компонентов очень мало. В общем случае константа равновесия обозначается K_f (справочная величина), где f — приведенные числа молей с учетом поправки на межмолекулярное взаимодействие.

Константа равновесия может быть выражена через *парциальные давления*, что удобно для рассмотрения равновесий в газовой среде:

$$A + B \rightleftharpoons AB$$

$$K_p = \frac{p_{AB}}{p_A p_B}, \quad (6.39)$$

где p_{AB} , p_A , p_B — парциальные давления реагирующих газов в равновесной системе. Парциальное давление вычисляют по уравнению (1.17): $p_i = P_0 N_i$, где P_0 — общее давление газовой смеси. Константа равновесия K_p имеет размерность давления и равна

$$K_p = K_f p_0^{\sum n}, \quad (6.40)$$

где $\sum n$ — сумма коэффициентов реакции, в которой коэффициенты продуктов реакции идут со знаком плюс, а начальных продуктов — со знаком минус.

В нашем случае ($A + B \rightleftharpoons AB$) $\sum n = -2 + 1 = -1$ и константа равновесия будет иметь размерность давления в минус первой степени.

Константа равновесия может быть выражена через молярные концентрации C (моль/л). Такой способ выражения удобен для реакций, идущих при постоянном объеме или в растворах, объем которых практически тоже остается постоянным:

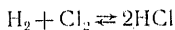
$$K_c = \frac{C_{AB}}{C_A C_B}, \quad (6.41)$$

где C_{AB} , C_A , C_B — молярные концентрации. K_c имеет размерность концентрации в той или иной степени. Связь ее с константой равновесия, выраженной через парциальные давления, передает уравнение

$$K_c = K_p (RT)^{-\sum n}, \quad (6.42)$$

где R — газовая постоянная; T — температура; $\sum n$ — сумма коэффициентов продуктов реакции.

Если реакция идет без изменения числа молей и $\sum n = 0$, то все выражения констант равновесия совпадают и все они будут безразмерными. Например, для реакции образования HCl из водорода и хлора, обратимой при высоких температурах,

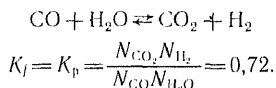


$$\sum n = 2 - 1 - 1 = 0 \text{ и константа } K_f = K_p = K_c.$$

Расчеты по уравнениям для обратимых реакций. Расчеты по уравнениям химических реакций, основанные на законе сохранения вещества, в полной мере пригодны только для необратимых реакций, которые идут до конца.

Для обратимых реакций, доходящих только до состояния равновесия, расчеты должны обязательно учитывать константу равновесия, определяющую полноту реакции. Если константа равновесия или ее температурная функция известна из справочной литературы, то расчет не представляет труда. Рассмотрим как наиболее простой случай расчет равновесных концентраций для реакций, идущих без изменения числа молей ($\Delta n = 0$).

Пример 1. При температуре 1000 К смешали 2 моль CO и 4 моль H₂O (п). Определите состав равновесной газовой смеси, если константа равновесия равна 0,72.



Составим таблицу для расчета равновесных концентраций.

Газ	Взято	Ушло	Получено	Равновесие
CO	2	x	—	2—x
H ₂ O	4	x	—	4—x
CO ₂	—	—	x	x
H ₂	—	—	x	x

• Подставив данные графы «равновесие» в выражение константы:

$$K_f = \frac{x^2}{(2-x)(4-x)} = 0,72,$$

решаем полученное уравнение:

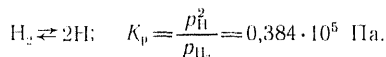
$$0,28x^2 + 4,32x - 5,76 = 0; \quad x_1 = 1,225 \text{ и } x_2 = -16,75.$$

Корень x_2 отбрасываем, так как он лишен физического смысла — мы не можем получить больше того, что взяли.

Подставляем x_1 в таблицу и получаем, что в момент равновесия газовая смесь будет содержать:

CO	2 — 1,225 = 0,775	(12,9%)
H ₂ O	4 — 1,225 = 2,775	(46,3%)
CO ₂	= 1,225	(20,4%)
H ₂	= 1,225	(20,4%)
<hr/>		
Всего	6,000	(100%)

Пример 2 (с изменением числа молей). Определите степень диссоциации (распада) молекул водорода на атомы при $T = 3500\text{K}$ в зависимости от давления. Константа равновесия при этой температуре и давлении 10^5 Па равна $K_p = = 0,384 \cdot 10^5$ Па.



Составляем таблицу для расчета равновесных концентраций, учитывая, что из 1 моль водорода H_2 получаем 2 атома H .
Вычисляем парциальные давления реагирующих газов:

Газ	Взято	Ушло	Получено	Равновесие
H_2	1	x	—	$1-x$
H	—	—	$2x$	$2x$
			Σn	$1+x$

$$p_{H_2} = p_0 \frac{1-x}{1+x}; \quad p_H = p_0 \frac{2x}{1+x}.$$

Подставляем полученные значения в константу равновесия:

$$K_p = \frac{4x^2}{(1+x)^2} p_0^2 = \frac{4x^2 p_0}{1-x^2}.$$

Находим из этого уравнения x , так как это и будет степень диссоциации молекулярного водорода:

$$x = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p_0}}$$

(второе значение $x < 0$ отбрасываем как не имеющее физического смысла)

$$\text{при } p_0 = 10^6 \text{ Па } x_2 = \sqrt{\frac{0,384 \cdot 10^5}{0,384 \cdot 10^5 + 40 \cdot 10^5}} = 0,097;$$

$$\text{при } p_0 = 10^5 \text{ Па } x_1 = \sqrt{\frac{0,384 \cdot 10^5}{0,384 \cdot 10^5 + 4 \cdot 10^5}} = 0,2582;$$

$$\text{при } p_0 = 10^4 \text{ Па } x_3 = \sqrt{\frac{0,384 \cdot 10^5}{0,384 \cdot 10^5 + 0,4 \cdot 10^5}} = 0,70;$$

$$\text{при } p_0 = 10^3 \text{ Па } x_4 = \sqrt{\frac{0,384 \cdot 10^5}{0,384 \cdot 10^5 + 0,04 \cdot 10^5}} = 0,95.$$

На рис. 91 данные расчета приведены графически $x = f(p_0)$ при $T = \text{const}$, причем по оси абсцисс отложены логарифмы давлений.

Анализируя результаты решения второго примера, можно сделать вывод, что давление влияет на процессы диссоциации: чем выше давление, тем меньше степень диссоциации, равновесие реакции смещается при этом в сторону образования молекулярного водорода или в сторону меньшего количества газообразных молекул.

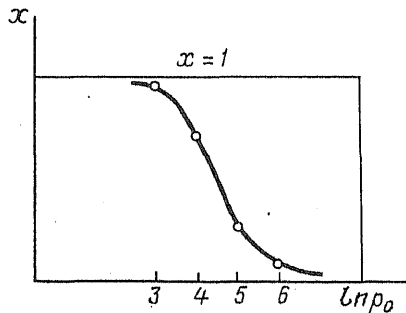


Рис. 91. Зависимость степени диссоциации H_2 от общего давления $x = f(p_0)$, $T = \text{const}$

6.9. ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ

Вычисление констант равновесия по термодинамическим функциям представляет трудности, так как все они изменяются в зависимости от температуры [см. уравнения (6.36), (6.10) и (6.28)].

Поэтому при расчетах для условий, отличных от стандартных, необходимо учитывать температурные изменения и возможные фазовые превращения.

В настоящее время задача облегчена тем, что с помощью машинной математики рассчитаны таблицы ($H_T - H_{298,15}$) и ($S_T - S_{298,15}$) для большого числа простых веществ, неорганических и органических соединений.

Для грубой оценки величины константы равновесия (в пределах одного порядка) можно воспользоваться просто стандартными значениями энтропий и энтальпий, пренебрегая температурной зависимостью. Точность расчета в этом случае повышается при больших по абсолютному значению ΔH (~ 400 кДж).

В качестве примера определим константу равновесия диссоциации водяного пара



при 3500 К. Термодинамические данные берем из таблицы в приложении:

$$\Delta H^0 = -\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \Delta H_{\text{H}_2}^0 + 1/2\Delta H_{\text{O}_2}^0 = +241,81 + 0 + 0 = 241,84 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^0 = -S_{\text{H}_2\text{O}}^0 + S_{\text{H}_2}^0 + 1/2S_{\text{O}_2}^0 = -188,74 + 130,6 + 102,51 = 44,37 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Выражение для расчета логарифма константы равновесия (6.38) переводим в десятичные логарифмы и, подставляя данные

$$\lg K_f = -\frac{241,840}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 3500} + \frac{44,37}{2,3 \cdot 8,31} = -1,28 = \bar{2},72,$$

получаем $K_f = 0,0525$ (опытная величина 0,186). Таким образом, совпадение вполне удовлетворительное.

Значения констант равновесия обратимых химических реакций можно представить в виде уравнения

$$\lg K_f = -\frac{A}{T} + B \lg T + C, \quad (6.43)$$

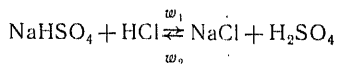
и при составлении таблиц приводятся только коэффициенты A , B и C .

Задача резко усложняется, если в одной и той же системе возможно развитие нескольких реакций одновременно и с участием одних и тех же веществ в разных реакциях. В этих случаях расчет производится с помощью ЭВМ.

Константу равновесия можно вычислить и кинетическим путем, приравнявая значения скоростей прямой и обратной реакций. Однако расчет затрудняется тем, что обычно порядки прямой и обратной реакции не совпадают, константы скоростей определяются

с большим трудом и, кроме того, рассчитанная константа равновесия не содержит функциональной связи с температурой.

Логический вывод прост. Возьмем уравнение обратимой химической реакции



в которой смещение равновесия иллюстрируется выпадением осадка NaCl. Запишем выражения скоростей в обобщенной форме:

$$\omega_1 = k_1[\text{NaHSO}_4][\text{HCl}]; \quad \omega_2 = k_2[\text{NaCl}][\text{H}_2\text{SO}_4]$$

В начале реакции гидросульфата натрия с соляной кислотой скорость ω_1 имеет наибольшее значение, а скорость ω_2 равна нулю. По мере развития реакции скорость ω_1 уменьшается, ω_2 растет, так как концентрации продуктов реакции возрастают. На рис. 92 скорость ω_2 отложена в отрицательной зоне осей координат. Через время t_0 скорости ω_1 и ω_2 будут равны по абсолютной величине, а результирующая скорость $\omega_p = \omega_1 - \omega_2$ сделается равной нулю. Это условие соответствует равновесию, так как концентрации всех реагирующих веществ будут оставаться постоянными, а процесс будет продолжаться с равными скоростями в противоположных направлениях.

При химическом равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, в системе не происходит изменения концентраций реагирующих веществ и, следовательно, не происходит ни выделения, ни поглощения энергии. (К таким же выводам мы пришли на основе анализа термодинамических функций, с. 154).

Выразим условия химического равновесия для этой реакции

$$|\omega_1| = |\omega_2| \quad \text{или} \quad k_1[\text{NaHSO}_4][\text{HCl}] = k_2[\text{NaCl}][\text{H}_2\text{SO}_4].$$

Отсюда можно получить значение константы равновесия, выраженной через отношение констант скоростей или произведений концентраций:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{NaCl}][\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{NaHSO}_4][\text{HCl}]} = \text{const}; \quad T = \text{const}.$$

Так как константы скоростей химических реакций зависят от температуры, то и константа равновесия будет также функцией температуры: $K = f(T)$.

6.10. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И НАПРАВЛЕНИЯ ОБРАТИМЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Определение возможности, направления и полноты прохождения химических реакций составляет существо понятия *химическое сродство* — термин, который ввели в химию еще алхимики.

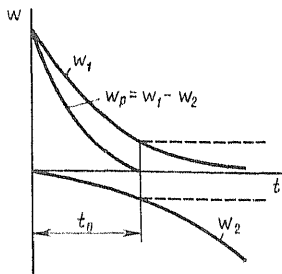


Рис. 92. Изменение скоростей в процессе обратимой реакции во времени:

ω_1 — прямой процесс; ω_2 — обратный процесс; ω_p — результирующая скорость; t_0 — время достижения равновесия

Используя данные о строении атомов или молекул, можно не только оценить возможность реакции рассматриваемых веществ между собой, но даже заранее определить геометрическую структуру и полярность предполагаемых молекул, но это будет в значительной степени формальное решение, так как устойчивость молекул, а следовательно, и возможность химического взаимодействия зависят от температуры, а внешние условия уравнениями квантовой и волновой механики обычно не учитываются.

Наиболее достоверный ответ в таком случае дает исследование термодинамических функций, и в первую очередь энергии Гиббса, учитывающей внешние условия.

Таким образом понятие химическое сродство получило конкретное количественное содержание. Эти данные необходимы, чтобы создавать условия максимального благоприятствования процессам, используемым в технике и технологии.

Изотерма химических реакций ($T = \text{const}$). Даже при условии постоянной температуры равновесие обратимых реакций может существенно смещаться в зависимости от соотношения концентраций реагирующих веществ.

Для химически реагирующей системы, не находящейся в состоянии обратимого равновесия, изменение энергии Гиббса

$$\Delta G \neq 0 \text{ или } \Delta G = \Delta H - T\Delta S + RT \ln P \neq 0, \quad (6.44)$$

где P — дробь, построенная по типу константы равновесия, но с участием произвольных неравновесных концентраций. Для реакции типа $aA + bB \rightleftharpoons cC$ эта величина выразится следующим образом:

$$P = \frac{(N_C)^c}{(N_A)^a (N_B)^b},$$

где N_A , N_B , N_C — произвольные концентрации, значения которых могут изменяться от 0 до 1.

Для системы, находящейся в состоянии обратимого равновесия, см. уравнение (6.37).

Вычитая из выражения (6.44) уравнение (6.37), получим некоторое изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G = RT \ln P - RT \ln K_f \quad (6.45)$$

(ΔH и $T\Delta S$ сократятся при условии $T = \text{const}$).

Выражение (6.45) носит название *изотермы химических реакций* (было получено Вант-Гоффом и независимо от него Гиббсом). Исследуем это уравнение и определим направление реакции. Пусть

1) исходные мольные доли N_A , N_B больше, чем они могут быть при равновесии, а мольная доля N_C — меньше (или вообще равна 0) тогда

$$\Delta G = RT \ln P - RT \ln K_f < 0 \rightarrow$$

и реакция пойдет в сторону образования конечных продуктов.

Если $N'_C=0$, то $P=0$, $\ln P \rightarrow -\infty$ и мы получаем бесконечное сродство А к В с образованием С;

2) исходные мольные доли N'_A , N'_B меньше, чем они могут быть при равновесии, а мольная доля N'_C велика (какое-нибудь начальное вещество просто может отсутствовать), тогда

$$\Delta G = RT \ln P - RT \ln K_f > 0 \leftarrow$$

и реакция пойдет в сторону образования начальных продуктов;

3) исходные мольные доли N'_A , N'_B и N'_C совпадают с равновесными

$$\Delta G = RT \ln P - RT \ln K_f = 0 \rightleftharpoons$$

и в системе поддерживается состояние равновесия. Таким образом, изменением концентраций (мольные доли) реагирующих веществ при условии $T = \text{const}$ мы можем изменять направление химических обратимых реакций;

4) все мольные доли $N'_A = N'_B = N'_C = 1$, тогда $P=1$, $\ln P=0$ и

$$\Delta G = -RT \ln K_f$$

Это значение энергии Гиббса, независимое от соотношения взятых концентраций, называется *стандартным изменением энергии Гиббса* и обозначается ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_f = \Delta H - T\Delta S = f(T). \quad (6.46)$$

Стандартное изменение энергии Гиббса ΔG^0 можно представить уравнением вида

$$\Delta G^0 = A + BT \ln T - CT. \quad (6.47)$$

При составлении таблиц в справочниках обычно даются только значения коэффициентов уравнения.

Изобара химических реакций, $p = \text{const}$. Наиболее сильно влияет на химическое сродство температура, но зависимость изменения энергии Гиббса от температуры позволяет учитывать заранее и это влияние.

Используя свойства частных производных энергии Гиббса по температуре при постоянном давлении, можно получить зависимость логарифма константы равновесия от температуры в виде следующего уравнения:

$$\left[\frac{\partial \ln K_f}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (6.48)$$

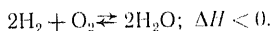
Это уравнение Гиббса — *изобара химических реакций*. Для реакций, идущих при постоянном объеме, аналогичное уравнение было получено Вант-Гоффом — *изохора химических реакций*:

$$\left[\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right]_v = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (6.49)$$

где K_c — константа равновесия, выраженная через молярные концентрации.

Уравнение изобары химических реакций позволяет сразу определить смещение равновесия обратимой химической реакции в зависимости от температуры.

1. Экзотермическая реакция образования водяного пара:

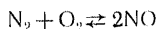


При повышении температуры константа равновесия уменьшается, так как знак производной отрицательный:

$$\left[\frac{\partial \ln K_f}{\partial T} \right]_p < 0; K_f = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}^2}{N_{\text{H}_2}^2 N_{\text{O}_2}}.$$

В числитель константы равновесия входит концентрация водяного пара в квадрате, которая уменьшается при уменьшении константы равновесия. Следовательно, равновесие сместится влево, в сторону образования водорода и кислорода (\leftarrow).

2. Эндотермическая реакция образования монооксида азота:



С повышением температуры константа равновесия растет и, следовательно, растет концентрация монооксида азота:

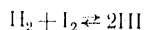
$$\left[\frac{\partial \ln K_f}{\partial T} \right]_p > 0; K_f = \frac{N_{\text{NO}}^2}{N_{\text{N}_2} N_{\text{O}_2}}.$$

Равновесие смещается вправо, в сторону образования NO (\rightarrow).

На рис. 93 приведены кривые зависимости величины констант равновесия от температуры для экзо- и эндотермических реакций.

Принцип Ле Шателье (1884). Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие (изменение температуры, давления или концентрации), то в системе возникают процессы, уменьшающие внешнее воздействие. Рассмотрим влияние отдельных факторов на смещение равновесия обратимой химической реакции.

Изменение концентрации хотя бы одного реагирующего вещества приводит к нарушению равновесия, введенное вещество, реагируя, превращается в другие до тех пор, пока система не придет к новому состоянию равновесия. Например, если в равновесной системе



резко увеличить концентрацию водорода, то в выражении для константы равновесия

$$K_f = \frac{N_{\text{HI}}^2}{N_{\text{H}_2} N_{\text{I}_2}} = f(T)$$

знаменатель тоже увеличится, а так как вся дробь при данной температуре долж-

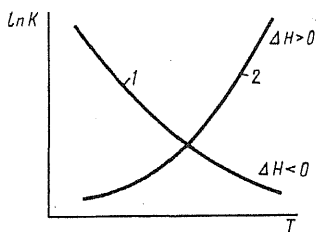


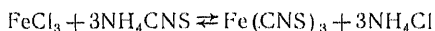
Рис. 93. Смещение равновесия реакций образования паров воды (1) и получения NO (2) в зависимости от температуры

на быть постоянна, то числитель дроби, содержащий концентрацию конечного продукта, будет тоже расти или равновесие сместится в сторону образования иодоводорода.

Образование иодоводорода будет уменьшать концентрацию водорода, добавленного в систему (уменьшается внешнее воздействие).

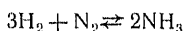
Увеличение концентрации начальных продуктов (при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$) смещает равновесие системы в сторону образования конечных продуктов реакции.

Данное правило можно записать и наоборот, т. е. если растет концентрация конечных продуктов, то равновесие сместится в обратную сторону, т. е. в сторону начальных продуктов. Например, равновесная смесь



имеет слабо-красную окраску роданида железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$; если добавить еще хлорид железа FeCl_3 , то окраска усилится, потому что концентрация $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ стала больше, так как прибавленный FeCl_3 прореагировал с оставшимся при равновесии бесцветным роданидом аммония NH_4CNS . Если добавить в раствор NH_4Cl , то окраска ослабляется, так как уменьшится концентрация $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, который перейдет в слабо окрашенный FeCl_3 .

Изменение давления смещает равновесие газовых реакций, идущих с изменением числа газовых молей. Смещение равновесия под влиянием давления (см. пример 2, с. 156) практически используют при синтезе аммиака из азота и водорода:



Большое сокращение числа молей газа ($\Sigma n = -2$) позволило получить удовлетворительный выход уже при $2 \cdot 10^7$ Па (Габер и Бош).

Изменение температуры смещает любое равновесие. В самом деле, если прямая реакция идет с выделением теплоты, то обратная — с поглощением. Сообщая системе теплоту для повышения температуры, мы этим самым форсируем эндотермические процессы, поглощающие теплоту.

Для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) производная будет отрицательной и с повышением температуры $\ln K_f$ уменьшается, константа равновесия тоже, а так как в числителе ее выражения стоят концентрации конечных продуктов, то равновесие будет смещаться в сторону образования начальных продуктов.

Для эндотермических реакций ($\Delta H > 0$) производная будет положительной, с повышением температуры $\ln K_f$ растет, константа равновесия тоже — и равновесие будет смещаться в сторону образования конечных продуктов.

6.11. РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЕ

Гетерогенная система разделена на отдельные части — фазы — физическими границами раздела, и если между веществами, составляющими фазы, происходит обратимая реакция, то равновесие должно устанавливаться на границах раздела между всеми фазами.

Рассмотрим обратимый процесс диссоциации карбоната кальция при нагревании:

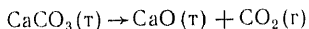


Схема этой реакции представлена на рис. 94.

Условиями, или параметрами, равновесия являются, как это мы видели раньше, давление, температура, а также концентрации реагирующих веществ. Однако в нашем примере твердые фазы — CaCO_3 и CaO , концентрации которых может считаться постоянной, не могут влиять на равновесие. Даже если мы и будем учитывать давления их насыщенных паров, то они не связаны с химической реакцией, а зависят только от температуры.

Таким образом, в нашем примере лишь концентрация газа CO_2 , прямо пропорциональная давлению, зависит от температуры:

$$pV = nRT; C = n/V = p/RT.$$

Константа равновесия данной гетерогенной обратимой реакции может быть записана следующим образом:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} = f(T). \quad (6.50)$$

Выбор параметров, влияющих на равновесие данной гетерогенной системы, и условия равновесия определяются правилом фаз, полученным Гиббсом и независимо от него Д. П. Коноваловым (поэтому правило фаз часто называют правилом фаз Гиббса — Коновалова): *число степеней свободы ϕ гетерогенной системы равно числу компонентов плюс два и минус число фаз:*

$$C = K + 2 - \Phi,$$

где C — число степеней свободы; K — число компонентов; Φ — число фаз.

Число компонентов K — это число различных видов молекул, необходимое и достаточное для построения данной системы. Для химически реагирующих систем, в которых состав и строение молекул могут изменяться, K равно общему числу различных видов молекул минус число независимых химических реакций между ними.

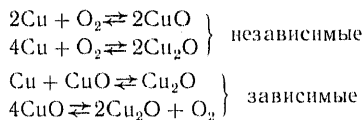
Вернемся к нашему примеру диссоциации карбоната кальция (см. рис. 94): всего в системе три вида молекул (CaCO_3 , CaO , CO_2), и между ними возможна одна химическая реакция, следовательно, число компонентов $K = 3 - 1 = 2$.

Два любых компонента за счет реакции между ними образуют в момент равновесия третий.

Можно ли принять, что в системе только один компонент CaCO_3 ,

при разложении которого получают и CaO и CO_2 ? Можно, но в этом случае на систему наложено условие эквивалентности и она будет отличаться от системы произвольной.

В гетерогенной системе медь — кислород два компонента (рис. 95). Она состоит из четырех различных веществ: Cu , CuO , Cu_2O и O_2 , т. е. из четырех фаз (одна газовая и три твердые). Возможны следующие реакции:



Зависимыми называются реакции, уравнения которых получают в результате суммирования уравнений независимых реакций.

Итак, в этой системе имеют место две независимые реакции и число компонентов $K = 4 - 2 = 2$.

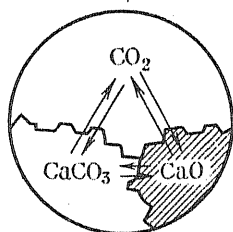


Рис. 94. Схема обратной реакции диссоциации карбоната кальция

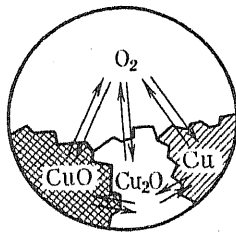


Рис. 95. Схема гетерогенного равновесия окисления меди кислородом

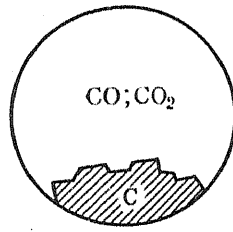


Рис. 96. Схема равновесия между твердым углеродом, CO и CO_2

Число фаз Φ определяется строение системы. Фазы в гетерогенной системе могут представлять собой чистые вещества или иметь переменный состав — растворы или газовые смеси.

Число степеней свободы S — число параметров равновесия, которые в определенных пределах могут принимать произвольные значения без изменения числа фаз в системе или без изменения ее строения. Так, например, задавая определенное значение температуры, мы можем найти для этого значения давление или концентрации реагирующих веществ. Однако бывают случаи систем, в которых вообще нет свободных параметров, эти системы существуют только при вполне определенных условиях.

Пример 1. В системе медь — кислород (см. рис. 95) (четыре фазы и два компонента) число степеней свободы по правилу фаз $S = 2 + 2 - 4 = 0$. Такая система существует при строго определенной температуре и давлении кислорода.

Системы без степеней свободы называются *инвариантными*.

Пример 2. В системе из диссоциирующего карбоната кальция (см. рис. 94) три фазы и два компонента, а число степеней свободы $S = 2 + 2 - 3 = 1$. Система с одной степенью свободы называется *моновариантной*.

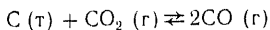
За степень свободы можно принять или температуру, или давление, так как эти параметры функционально связаны:

$$p_{\text{CO}_2} = f_1(T); \quad T = f_2(p_{\text{CO}_2}).$$

Если p_{CO_2} является только температурной функцией, то его можно принять за константу равновесия, как это и было сделано ранее:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} = f(T).$$

Пример 3. Рассмотрим равновесную систему из твердого углерода, оксида и диоксида углерода (рис. 96). В этой системе две фазы, число компонентов равно 2 ($K = 3 - 1 = 2$):

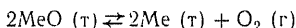


Число степеней свободы по правилу фаз $C = 2 + 2 - 2 = 2$. Система бивариантная. В данной системе давление CO_2 зависит от температуры и давления или концентрации CO . Константа равновесия этой реакции выражается следующим образом:

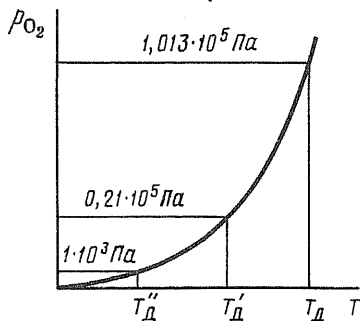
$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = f(T).$$

Таким образом, можно сделать общий вывод из этих примеров: в уравнении константы равновесия гетерогенных обратимых реакций не содержится концентраций или парциальных давлений твердых или жидких фаз, входящих в данную систему. Если твердые или жидкие фазы имеют переменный состав (растворы), то это учитывается в константе равновесия соответственно степени насыщения растворов.

Принцип Ле Шателье полностью приложим к гетерогенным химическим равновесиям и широко применяется для их управления и регулирования. Например, в системе металл — кислород



три фазы и число компонентов равно двум ($K = 2 - 1 = 1$). Число степеней свободы по правилу фаз $C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 3 = 1$. Система моновариантная, и константа равновесия представляет собой давление кислорода:



$$K_p = p_{\text{O}_2} = f(T).$$

Так как разложение оксида — реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), то с повышением температуры константа равновесия (или давление кислорода) растет.

Давление также влияет на равновесие, так как продукты реакции содержат молекулы кислорода O_2 в виде газа, а в начальных продуктах их нет. Понижение давления способствует смещению равновесия в сторону разложения оксида и выделения кислорода.

На рис. 97 в общем виде приведена

Рис. 97. Зависимость равновесного давления кислорода от температуры в системе $\text{Me}-\text{O}$

зависимость давления кислорода от температуры. При температуре диссоциации T_d равновесное давление кислорода пересекает изобару $1,013 \cdot 10^5$ Па, что соответствует чистому кислороду. Следовательно, при температуре T_d оксид, металл и чистый кислород находятся в равновесии. Это равновесие на воздухе, который содержит 21 об. % кислорода, наступит при температуре T'_d ниже T_d . В вакууме эта температура T'_d будет еще ниже.

Для того чтобы металлы не окислялись при нагревании в процессе технологических операций, надо эти операции проводить в вакууме. Современное машино- и приборостроение широко используют вакуум для изготовления деталей и узлов машин: диффузионная сварка в вакууме, сварка электронным лучом в вакууме, вакуумная пайка деталей и узлов, вакуумная плавка металлов, нанесение на металл слоев других металлов и неорганических материалов в вакууме и т. д.

Аналогичное вакуумное действие оказывает атмосфера инертного газа: в аргоне, гелии, азоте парциальное давление кислорода ничтожно мало и соответствует высокому вакууму.

Принцип Ле Шателье и правило фаз Гиббса — Коновалова позволяют анализировать и регулировать сложные химические процессы, протекающие в гетерогенных системах.

Вопросы и задачи*

I. Закон термодинамики. Термохимические расчеты

1. Определите стандартные разности энтальпий и их экзо- или эндотермичность для реакций:

1) $\text{CO (г)} + \text{H}_2\text{O (п)} = \text{CO}_2 \text{ (г)} + \text{H}_2 \text{ (г)}$. Ответ: $\Delta H^0 = -41,16$ кДж (экзо)

2) $\text{FeO (кр)} + \text{CO (г)} = \text{Fe (кр)} + \text{CO}_2 \text{ (г)}$. Ответ: $\Delta H^0 = -19,33$ кДж (экзо)

3) $\text{FeO (кр)} + \text{H}_2 \text{ (г)} = \text{Fe (кр)} + \text{H}_2\text{O (п)}$. Ответ: $\Delta H^0 = +21,84$ кДж (эндо)

4) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (кр)} + 4\text{CO (г)} = 3\text{Fe (кр)} + 4\text{CO}_2 \text{ (г)}$. Ответ: $\Delta H^0 = -14,33$ кДж (экзо)

5) $2\text{FeO (кр)} + \text{Si (кр)} = 2\text{Fe (кр)} + \text{SiO}_2 \text{ (кр)}$. Ответ: $\Delta H^0 = -331,94$ кДж

6) $3\text{SiO}_2 \text{ (кр)} + 4\text{Al (кр)} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (кр)} + 3\text{Si (кр)}$. Ответ: $\Delta H^0 = -772,1$ кДж

2. Определите разности энтальпий сгорания CH_4 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ и сделайте выводы о влиянии функциональных групп на теплоту сгорания.

Ответ: $\Delta H^0_{\text{сгор. CH}_4} = -880,33$; $\Delta H^0_{\text{сгор. C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -716,48$; $\Delta H^0_{\text{сгор. C}_2\text{H}_5\text{F}} = -574,2$; $\Delta H^0_{\text{сгор. C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = -733,21$; $\Delta H^0_{\text{сгор. C}_2\text{H}_5\text{NH}_2} = 1078,32$ кДж/моль.

3. Определите разности энтальпий сгорания C_2H_6 ; C_2H_4 ; C_2H_2 и покажите влияние кратных связей.

Ответ: $\Delta H^0_{\text{сгор. C}_2\text{H}_6} = -1559,75$; $\Delta H^0_{\text{сгор. C}_2\text{H}_4} = -1410,96$; $\Delta H^0_{\text{сгор. C}_2\text{H}_2} = -1299,59$ кДж/моль.

4. Постройте график зависимости разностей энтальпий сгорания предельных углеводородов от числа атомов углерода в молекулах $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; C_nH_{2n} ; $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$; $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$.

Ответ: $\Delta H^0_{\text{сгор. C}_n\text{H}_{2n+2}} = -880,33$; $\Delta H^0_{\text{сгор. C}_n\text{H}_{2n}} = -1559,75$; $\Delta H^0_{\text{сгор. C}_n\text{H}_{2n-2}} = -2220,04$; $\Delta H^0_{\text{сгор. C}_n\text{H}_{2n-4}} = -2878,5$ кДж/моль.

5. Определите разность энтальпий реакции восстановления Fe_2O_3 металлическим алюминием («термит»).

Ответ. $-854,68$ кДж.

II. Закон термодинамики

6. Определите изменение энтропии для моля серебра при его плавлении, если разность энтальпий плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 11,92$ кДж/моль, а $T_{\text{пл}} = 1234$ К.

* При решении задач следует использовать термодинамические данные, приведенные в приложении в конце книги.

Ответ. 9,67 Дж/(моль · К).

7. Определите изменение энтропии для моля серебра при его испарении, если $\Delta H_{\text{исп}} = 254$ кДж/моль, а $T_{\text{кип}} = 2437$ К.

Ответ. 104 Дж/(моль · К).

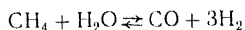
8. Определите, как изменится энтропия моля водорода при его смешении с 1 моль N_2 ; 9 моль н с 99 моль N_2 .

Ответ. $S_{H_2}^0 = 130,6$; $S_{N_2}^0 = 131,685$; $S_{H_2}^0 = 134,21$; $S''_{H_2} = 137,82$ Дж/(моль · К).

9. Определите температуру, при которой ΔG^0 для реакции образования CO_2 из CO и O_2 обратится в нуль, а константа равновесия — в единицу (без учета изменения теплоемкостей от температуры).

Ответ. $T = 3280$ К.

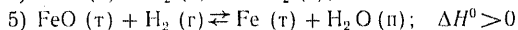
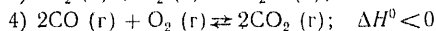
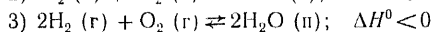
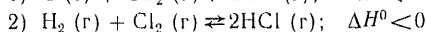
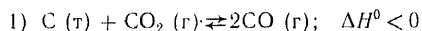
10. Определите константу равновесия для реакции



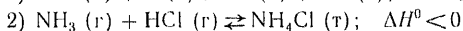
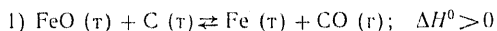
при 1000 К, используя стандартные значения ΔH^0 и S^0 .

Ответ. $K_f = 2,46$.

11. Сместится ли равновесие реакций и в какую сторону при повышении: а) температуры; б) давления:



12. Сколько степеней свободы будут иметь системы, реагирующие по приведенным ниже уравнениям реакций:



Как будут выражаться их константы равновесия?

Как будут влиять температура и давление на смещение равновесия?

Глава седьмая

РАСТВОРЫ

7.1. ВВЕДЕНИЕ

Самопроизвольное распределение одного вещества в другом в результате диффузии приводит к образованию растворов. Однако раствор нельзя рассматривать как смесь молекул различных веществ, так как свойства растворенного вещества и растворителя в общей системе раствора изменяются. Например, объем раствора никогда не равен сумме объемов растворителя и растворенного вещества.

Образование растворов происходит в результате взаимодействия частиц растворителя и растворенного вещества с образованием комплексов переменного состава за счет действия межмолекулярных сил (с. 91). Процесс образования раствора идет самопроизвольно даже в том случае, когда при растворении поглощается энергия, так как возрастание энтропии при растворении очень велико и обуславливает развитие необратимого процесса.

Рассмотрим изменение энергии Гиббса при растворении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где ΔH — изменение энтальпии; ΔS — изменение энтропии.

Если $\Delta H > 0$, т. е. эндотермический процесс растворения идет с поглощением энергии, то всегда $\Delta S > 0$, так как раствор — система менее упорядоченная, чем, допустим, кристалл. В начальный момент растворения, когда концентрация растворенного вещества $C_i \rightarrow 0$, энтропия растворенного вещества очень велика, но по мере возрастания концентрации уменьшается, и при некоторой концентрации энергия Гиббса $\Delta G = 0$ — наступает насыщение, так как $\Delta H = T\Delta S$. Отсюда значение концентрации насыщенного раствора $C_{нас} = f(T)$.

Полученная система (раствор) однородна, так как за счет диффузии концентрация во всех микрообъемах выравнивается, и этот процесс тоже необратимый.

Таким образом, можно дать определение раствора: *раствор — это однородная система из двух или нескольких компонентов.*

Образование растворов или растворимость одного вещества в другом — процесс избирательный.

Растворы бывают в жидком и твердом агрегатных состояниях. Газообразная смесь разных газов не является раствором, поскольку при смешении газов избирательности не наблюдается (без учета химических реакций), а межмолекулярные взаимодействия при больших расстояниях между молекулами слишком малы и не учитываются. Вблизи критического состояния ($p_{крит}$, $T_{крит}$) газовые смеси следует рассматривать как растворы. Это необходимо учиты-

вать, например, при разделении газовых смесей в аппаратах глубокого холода.

Жидкие растворы могут быть построены по типу жидкость — газ, жидкость — жидкость, жидкость — твердое тело. Это наиболее часто встречающиеся и наиболее изученные системы. Они имеют большое значение в биологических процессах и химической, машиностроительной и приборостроительной технологии.

Твердые растворы могут быть образованы металлами или другими кристаллическими веществами. Твердым раствором называется кристалл, кристаллическая решетка которого построена из двух или нескольких компонентов.

Металлические твердые растворы благодаря их высокой однородности очень широко используются в машиностроении и приборостроении в качестве конструкционных материалов, устойчивых к окислению и коррозии; некоторые из них сохраняют свою прочность и в области высоких температур. Например, однофазная аустенитная сталь 1X18H9 («нержавеющая сталь») представляет собой твердый раствор, содержащий 18% хрома, 9% никеля и не более 0,1% углерода в γ -железе.

Таким образом, в процессе растворения, обусловленном взаимодействием атомов или молекул растворенного вещества и растворителя (межмолекулярные силы), образуется раствор — система, которая отличается от механической смеси однородностью, а от химического соединения 1) переменностью состава (от нуля до предела насыщения, если такой имеется) и 2) тем, что изменение свойств растворителя и растворенного вещества не носит радикального характера.

Истинные растворы, т. е. полностью однородные системы, следует отличать от коллоидных растворов — одного из видов дисперсных систем, обладающих микрогетерогенностью (гл. 8).

Важнейшей характеристикой всякого раствора является концентрация. *Концентрацией* называется содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя. Все способы измерения концентраций можно разделить на три группы: концентрации массовые, концентрации объемные и концентрации безразмерные.

Массовые концентрации. *Процентная концентрация по массе* выражается процентным содержанием растворенного вещества, отнесенного ко всему раствору. Вычисление процентной концентрации осуществляется по уравнению

$$C = \frac{A}{A + B} 100, \quad (7.1)$$

где C — процентная концентрация, %; A — масса растворенного вещества, г, кг; B — масса растворителя, г, кг.

По существу, процентная концентрация может рассматриваться как безразмерная, если от процентов перейти к долям.

При измерении жидких растворов обычно используют мерную посуду: мерные стаканы, мерные цилиндры, мензурки и пипетки различного типа. В этом случае

всегда надо учитывать плотность раствора, которая в зависимости от концентрации может изменяться довольно сложно (объем раствора не равен сумме объемов растворенного вещества и растворителя). Кроме того, плотность зависит от температуры. Для многих веществ (кислоты, соли, щелочи) в справочниках можно найти значения плотностей в зависимости от температуры. Так, например, если нужно взять для реакции 10 г H_2SO_4 , а имеется 40%-ный (по массе) раствор H_2SO_4 , то объем этого раствора можно рассчитать по следующему уравнению:

$$A = \frac{v d C}{100}, \quad (7.2)$$

где A — содержание растворенного вещества, г; v — объем раствора, см^3 , мл; d — плотность раствора, $\text{г}/\text{см}^3$; C — процентное содержание вещества.

В нашем случае $A = 10$ г H_2SO_4 ; плотность 40%-ного раствора при 20°C $1,305$ $\text{г}/\text{см}^3$. Подставляя эти значения в уравнение (7.2) определяем v :

$$v = \frac{A100}{dC} = \frac{10 \cdot 100}{1,305 \cdot 40} = 19,2 \text{ см}^3.$$

Следовательно, 19,2 см^3 (мл) 40%-ного раствора H_2SO_4 содержат 10 г H_2SO_4 .

Эта система выражения концентраций имеет широкое применение в производстве. В аналитической химии вместо см^3 принята единица миллилитр (мл), что одно и то же.

Моляльные концентрации. Моляльным называется раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества на 1 кг (или 1000 г) растворителя.

Концентрации растворов, содержащих большее или меньшее количество молей растворенного вещества, обозначают обычно в десятичной шкале приставками деци-, санти-, дека- и т. д.

Моляльные концентрации не зависят от температуры и применяются главным образом при точных физико-химических измерениях: они содержат число частиц растворенного вещества на 1000 г растворителя (справедливо для неэлектролитов), равное постоянной Авогадро.

Рассчитываем моляльные концентрации по формуле

$$C_m = \frac{m1000}{Mg}, \quad (7.3)$$

где C_m — моляльная концентрация, моль/кг; m — масса растворенного вещества, г; M — молекулярная масса растворенного вещества, г/моль; g — масса растворителя, г.

Как видно из уравнения (7.3), на величину C_m влияет не только масса растворенного вещества, но и его молекулярная масса. Например, раствор, содержащий 342 г сахара ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) на 1000 г воды, и раствор, содержащий 32,0 г метанола (CH_3OH) на 1000 г воды, имеют одинаковую моляльную концентрацию:

$$\text{для } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \quad C_m = \frac{342 \cdot 1000}{342 \cdot 1000} = 1; \quad \text{для } \text{CH}_3\text{OH} \quad C_m = \frac{32 \cdot 1000}{32 \cdot 1000} = 1.$$

Для перехода от моляльных концентраций к массовым процентным воспользуемся формулой

$$C = \frac{C_m M}{C_m M + 1000} \cdot 100, \quad (7.4)$$

где C_m — моляльная концентрация; M — молекулярная масса растворенного вещества; 1000 — масса растворителя.

Объемные концентрации. Молярные концентрации. Молярным называется раствор, содержащий один моль растворенного вещества в одном литре раствора. Концентрации молярных растворов измеряются в десятичной шкале: 0,1М — децимолярный, 0,01М — сантимольный и т. д.

Молярные растворы готовят в точной мерной посуде (мерные колбы), растворяя нужное вещество в несколько меньшем объеме растворителя, и потом при перемешивании объем раствора доводят до метки мерной колбы так, чтобы менник своей выпуклой частью касался линии, в которую проектируется кольцевая метка на горлышке мерной колбы. Растворяемое вещество отвешивают на точных весах или тщательно измеряют по объему.

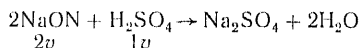
Особенностью молярных растворов является одинаковое число растворенных частиц в равных объемах растворов равной молярности. Если молярность не одинакова, то надо ввести молярную концентрацию как множитель к объему:

$$v_1 M_1 = v_2 M_2, \quad (7.5)$$

где v_1, v_2 — объемы растворов, содержащих равное число частиц, мл; M_1, M_2 — молярные концентрации.

При подсчете объемов молярных растворов, нужных для проведения химических реакций, необходимо учитывать коэффициенты уравнения химической реакции.

Пример. Сколько миллилитров 0,1М раствора H_2SO_4 нужно взять для нейтрализации 5 мл молярного раствора NaOH?



На 2 объема молярного раствора NaOH надо взять 1 объем молярного раствора H_2SO_4 или на 5 мл 1 М раствора NaOH надо взять 2,5 мл 1 М раствора H_2SO_4 , а децимолярного в 10 раз больше, т. е. 25 мл.

Нормальные растворы. Нормальным называется раствор, содержащий один эквивалент растворенного вещества в одном литре раствора. В зависимости от количества эквивалентов растворенного вещества их называют: 0,1 н. — децинормальный; 0,001 н. — миллинормальный и т. д. Особенностью нормальных растворов является то, что растворы равной нормальности реагируют между собой в равных объемах, так как содержат равные доли эквивалентов (см. с. 12).

Если растворы имеют различную нормальность, то из условий эквивалентности их объемы можно вычислить по соотношению

$$v_{1н.1} = v_{2н.2}, \quad (7.6)$$

где v_1, v_2 — объемы нормальных растворов, полностью реагирующие между собой, мл; n_1, n_2 — нормальные концентрации. Эти свойства растворов нормальной концентрации чрезвычайно удобны для расчетов исходных веществ при проведении химических реакций, так как здесь не требуется учитывать коэффициенты уравнения реакции, а иногда даже не нужно знать и сам реактив.

Пример. Сколько миллилитров 0,1 н. раствора щелочи надо взять для нейтрализации 100 мл 0,01 н. раствора кислоты? По уравнению (7.6) определяем

$$v \cdot 0,1 \text{ н.} = 100 \cdot 0,01 \text{ н.}; \quad v = 10 \text{ мл.}$$

В данной задаче даже не нужно знать, какой щелочью и какую кислоту нейтрализовали, так как эквивалент любой щелочи нейтрализует эквивалент любой кислоты.

Большое удобство молярных и нормальных концентраций обеспечило им широкое применение, несмотря на их существенный недостаток, а именно — зависимость концентрации от температуры в результате объемного теплового расширения жидкостей.

Безразмерные концентрации. Безразмерные концентрации измеряются в молярных долях растворителя и растворенного вещества.

Молярная доля $N_i = n_i / \sum n_i$ (с. 17) — безразмерная величина, а сумма молярных долей всегда равна единице:

$$\sum N_i = 1. \quad (7.7)$$

Так как понятие молярных долей в данном курсе уже встречалось несколько раз (вычисление парциальных давлений и т. д.), то можно иллюстрации ограничить одним примером.

Пример. Расплавил 50%-ный (по массе) ферросилиций. Каковы в нем будут молярные доли Fe и Si?

Вычисляем молярные доли Ni, принимая массу сплава 100 г. Атомная масса Fe $\cong 56$; Атомная масса Si $\cong 28$.

$$N_{\text{Fe}} = \frac{\frac{50}{56}}{\frac{50}{56} + \frac{50}{28}} = 0,333$$

$$N_{\text{Si}} = \frac{\frac{50}{28}}{\frac{50}{56} + \frac{50}{28}} = 0,666$$

$$\sum N_i = 1,000$$

При рассмотрении свойств систем, содержащих растворы, можно использовать любые методы измерения концентраций, но чаще всего используют безразмерные концентрации или молярные концентрации, так как и те и другие не зависят от изменения температуры.

7.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Образование растворов и их свойства можно рассмотреть с точки зрения правила фаз (с. 164).

Параметрами равновесия систем, содержащих растворы, являются температура, давление, а также концентрация растворов.

Рассмотрим термодинамические свойства жидких растворов в сравнении с жидкими растворителями, являющимися чистыми индивидуальными веществами. Усложнение задачи путем введения

комбинированных растворителей (растворы нескольких веществ) не изменит основных выводов, необходимых для правильной оценки особых свойств растворов.

Рассмотрим систему из двух фаз (рис. 98), представляющую собой равновесие жидкости со своим насыщенным паром. Система состоит из одного компонента и двух фаз, число степеней свободы $C = K + 2 - \Phi = 1 + 2 - 2 = 1$. Это означает, что между параметрами системы существует зависимость

$$p = f(T), \quad (7.8)$$

т. е. давление насыщенного пара над жидкостью зависит только от температуры. Введем некоторое количество растворенного вещества. Система внешне остается такой же (рис. 98, б). Однако в ней уже два компонента. Предположим, что растворенное вещество малолетуче и в паровой фазе его давлением можно пренебречь. Тогда $C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2$.

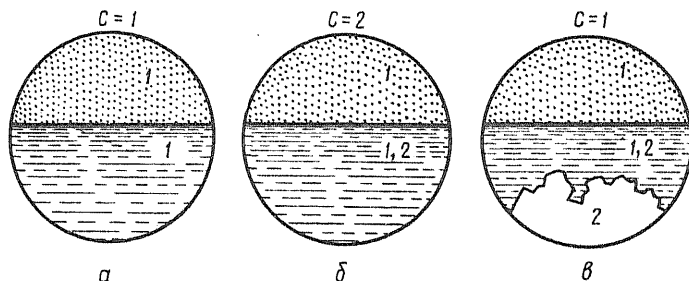


Рис. 98. Системы из чистого растворителя (а), раствора (б) и насыщенного раствора (в)

Система имеет две степени свободы, число параметров 3 (p , T , C) и давление насыщенного пара над раствором становится функцией не только температуры, но и концентрации раствора:

$$p = f(T, C). \quad (7.9)$$

Введение растворенного вещества понижает давление пара растворителя, образующего с ним молекулярные комплексы (гидраты, солеваты).

Однако если растворенное вещество не все перешло в раствор, а осталось в избытке, то в этом случае раствор является насыщенным (в отличие от предыдущего случая, когда раствор был ненасыщенным). Мы имеем трехфазную систему из двух компонентов (рис. 98, в) и число степеней свободы $C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 3 = 1$.

Между параметрами равновесия (p , T , C) можно установить следующие связи: 1) $p = f(T)$ — давление насыщенного пара зависит только от температуры так же, как для чистого вещества;

2) $C_{\text{нас}} = f(T)$ — концентрация раствора не произвольная, а зависит от температуры.

Таким образом, насыщенный раствор существенно отличается от ненасыщенного и от чистого растворителя, так как при тех же условиях в системе появляется новая фаза.

Насыщенным называется раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом в виде отдельной фазы. Между растворенным веществом, уже находящимся в растворе, и еще нерастворившимся веществом, находящимся в виде отдельной фазы, идет непрерывный обменный процесс. Убедиться в этом можно, положив в насыщенный раствор нарушенный кристаллик растворенного вещества, через некоторое время он будет «исправлен», т. е. разрушенные части перейдут в раствор, а из раствора вещество будет кристаллизоваться, образуя уже правильный кристалл.

Насыщение, если оно в данной системе имеет место, является пределом растворимости, которая измеряется коэффициентом растворимости. Могут существовать системы с неограниченной растворимостью: $\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{H}_2\text{O}—\text{CH}_3\text{OH}$ и т. д. Металлические растворы этого типа см. гл. 9.

Итак, *коэффициентом растворимости* называется количество граммов вещества, образующее насыщенный раствор в 100 г растворителя при данной температуре.

Коэффициент растворимости твердых и жидких тел в жидкостях, как правило, увеличивается с повышением температуры. На рис. 99 приведены данные по изменению коэффициентов растворимости некоторых твердых веществ в воде в зависимости от температуры.

Переломы на кривой растворимости Na_2SO_4 в воде обусловлены различной степенью гидратации ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Na_2SO_4).

Если приготовить насыщенный раствор при высокой температуре, а затем, соблюдая все меры предосторожности, охладить его до комнатной температуры, то можно получить метастабильное состояние *пересыщенного раствора*. Состояние пересыщенного раствора можно разрушить введением небольшого кристалла растворенного вещества. Он явится центром кристаллизации, и раствор весь закристаллизуется, выделяя при этом иногда значительное количество энергии.

Образование переохлажденных систем, находящихся в метастабильном состоянии, наблюдается в процессах кристаллизации расплавов солей и металлов. Зарождение новой фазы — кристалл или пузырек газа в жидкой фазе — всегда требует специальных ус-

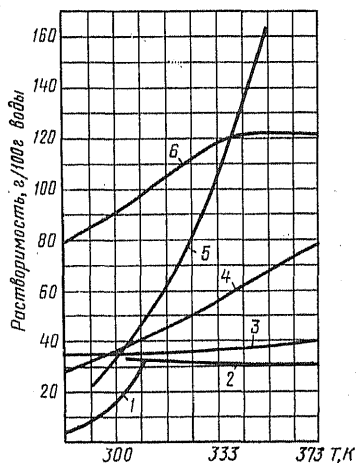


Рис. 99. Растворимость некоторых солей в воде:

1 — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 2 — Na_2SO_4 ;
3 — NaCl ; 4 — NH_4Cl ; 5 — KNO_3 ;
6 — NaBr

ловий: энергия активации, нарушение структуры непрерывной фазы, критические размеры зародыша и т. д. Наличие границ раздела достаточной кривизны облегчает начало зарождения новой фазы.

Растворимость жидких веществ в жидкости может быть или ограничена пределом насыщения, или является неограниченной ($\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ и т. д.).

Закон распределения. При ограниченной растворимости жидких фаз или растворения газов в жидкостях необходимо учитывать концентрации растворенных веществ в обоих соприкасающихся равновесных фазах, т. е. распределение веществ. Так, в системе из взаимно ограниченно растворяющихся жидкостей $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ сосуществуют две фазы: верхний слой — раствор анилина в воде; нижний слой — раствор воды в анилине.

В простейшем случае закон распределения читается так: *отношение концентраций веществ в сосуществующих равновесных фазах при постоянной температуре является постоянным:*

$$L = \frac{C_1}{C_2} = \text{const}; \quad T = \text{const}, \quad (7.10)$$

где L — константа распределения; C_1 — концентрация компонента в фазе 1; C_2 — концентрация компонента в фазе 2.

В более сложном случае, если на границе раздела происходит реакция и вещество в разных фазах имеет различное строение молекул, концентрации входят в закон распределения в соответствующих степенях: $nA_n \rightleftharpoons mA_m$,

$$L = \frac{C_1^m}{C_2^n} = \text{const}; \quad T = \text{const}. \quad (7.11)$$

Растворимость жидкости в жидкостях. В табл. 7.1 приведены некоторые данные по равновесию между двумя соприкасающимися жидкими фазами.

С ростом температуры концентрации соприкасающихся фаз растут и может наступить момент полного взаимного растворения (анилин — вода).

Практическим выводом из данных табл. 7.1 должно быть следующее: *если жидкости и расслаиваются, то это не означает еще отсутствия растворимости.*

Поэтому, например, попадание воды в смазочные масла или топлива крайне нежелательно, так как вода, растворяясь в них, может существенно изменить их свойства.

Растворимость газов в жидкостях. Закон распределения приложим также к процессу растворения газов в жидкостях. На рис. 100 изображена система, состоящая из газа и жидкой фазы, в которой газ растворяется, образуя концентрацию $C_{ж}$.

Концентрация газа в газовой фазе C_g может быть определена из уравнения Клапейрона — Менделеева

$$C_g = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}, \quad (7.12)$$

Таблица 7.1. Некоторые данные по взаимной растворимости жидкостей (% мас.)

Анилин—вода			Бензол—вода		
<i>T</i> , К	верхний слой (вода)	нижний слой (анилин)	<i>T</i> , К	верхний слой (бензол)	нижний слой (вода)
293	3,1	95,0	298	99,927	—
313	3,3	94,7	342	99,735	—
353	5,5	93,5	Керосин—вода		
393	9,1	88,1			
433	24,9	71,2			
440	Полное растворение (48,6)		<i>T</i> , К	верхний слой (керосин)	нижний слой (вода)
<i>n</i> -нитрофенол—вода			291	99,995	—
			303	99,992	—
			367	99,903	—
<i>T</i> , К	верхний слой (вода)	нижний слой (<i>n</i> -нитрофенол)	Толуол—вода		
340,6	7,61	—	<i>T</i> , К	верхний слой (толуол)	нижний слой (вода)
363,0	33,8	42,25			
363,3	Полное растворение		341	99,8	—

где *n* — число молей газа; *V* — объем газа; *p* — давление газа.

Подставляя значение *C_r* в выражение закона распределения, получим

$$L = \frac{p/RT}{C_{ж}} = \text{const}; \quad T = \text{const},$$

отсюда

$$C_{ж} = \frac{p}{LRT} = kp. \quad (7.13)$$

Растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению газа над жидкостью.

Если над данной жидкостью находится смесь газов, то каждый из них растворяется в жидкости пропорционально своему парциальному давлению (закон Генри — Дальтона).

При повышении температуры растворимость газа в жидкости уменьшается [уравнение (7.13)], так как кроме температуры *T*, входящей в знаменатель выражения, от температуры зависит и коэффициент распределения *L*.

Газы, реагирующие в жидком растворителе или распадающиеся на ионы, растворяются очень

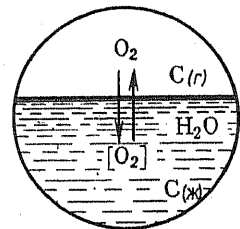


Рис. 100. Равновесие между газом в растворе и в газовой фазе

сильно (HCl, NH₃ и т. д.) и дают отклонения от закона Генри — Дальтона.

В табл. 7.2 приведены данные по растворимости некоторых газов в воде в зависимости от температуры.

Таблица 7.2. Растворимость некоторых газов в воде в зависимости от температуры [объем газа (н.у.) на объем воды, $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па]

Газ	Растворимость при температурах, К				
	273	293	313	323	333
H ₂	0,0215	0,0184	0,0164	0,0161	0,0160
O ₂	0,0490	0,0310	0,0230	0,0210	0,0190
N ₂	0,0236	0,0160	0,0125	0,0113	0,0102
CO ₂	1,713	0,878	0,530	0,440	0,360
HCl	507	442	386	362	339
NH ₃	1300	710	—	—	—

Концентрация растворенного газа очень часто выражается в безразмерных концентрациях:

$$C_{ж} = \frac{V_2 \text{ (н. у.)}}{V_{\text{растворителя}}} \quad (7.14)$$

Объем газа приводят к нормальным условиям. Иногда определяют концентрацию в миллилитрах газа при нормальных условиях на 100 г растворителя.

Зависимость растворимости газа от температуры и давления находится в полном соответствии с правилом фаз Гиббса.

Система, изображенная на рис. 100, состоит из двух компонентов (вода, газ) и двух фаз. Число степеней свободы $C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2$. Параметрами равновесия являются давление, температура и концентрация, следовательно,

$$C_{ж} = f(T, p). \quad (7.15)$$

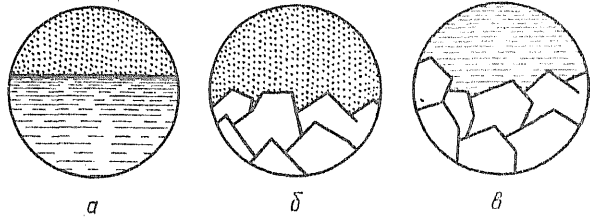
Таким образом, закон Генри — Дальтона является следствием более общего правила фаз.

Практически содержание растворенного газа можно понизить или нагреванием, что не всегда возможно, или вакуумированием. При кипении жидкости в вакууме происходит полная дегазация, так как растворенный газ удаляется вместе с пузырьками пара жидкости.

Фазовая диаграмма растворителя и раствора. Наличие растворенного вещества в растворе влияет на свойства растворителя, изменяя давление его насыщенного пара и тем самым смещая постоянные точки — температуру кипения и температуру кристаллизации.

Если растворитель — чистое вещество, он может образовать ряд гетерогенных систем с различным числом фаз и, следовательно, с различным числом степеней свободы.

Рис. 101. Однокомпонентные двухфазные системы: *a* — жидкость — пар; *б* — твердое тело — пар; *в* — твердое тело — жидкость



Двухфазные системы: жидкость — пар, твердое тело — пар, твердое тело — жидкость (рис. 101). Во всех трех случаях число степеней свободы $C = K + 2 - \Phi = 1 + 2 - 2 = 1$. В системе жидкость — пар это означает, что давление насыщенного пара является только функцией температуры

$$p = f_1(T) \quad (7.16)$$

(см. рис. 103, кривая 1), а температура кипения зависит только от давления:

$$T = f_2(p).$$

Обычно за константную точку мы считаем температуру кипения при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па.

В системе жидкость — твердое тело мы наблюдаем зависимость температуры плавления от давления:

$$T_{пл} = f_3(p) \quad (7.17)$$

(см. рис. 103, кривая 2). Зависимость эта слабая и температура плавления сравнительно мало меняется при изменении давления.

В системе твердое тело — пар давление насыщенного пара также является функцией температуры:

$$p = f_4(T) \quad (7.18)$$

(см. рис. 103, кривая 3). Если вместо температуры кипения будем рассматривать температуру возгонки или сублимации,

$$T_{субл} = f_5(p).$$

Температура сублимации характерна для веществ с высоким давлением насыщенного пара, которые испаряются при температуре более низкой, чем температура плавления.

Так, например, мышьяк As можно расплавить только под давлением $36,2 \cdot 10^5$ Па (т. пл. 1091 К), а температура сублимации мышьяка при нормальном давлении 883 К.

Трехфазные системы. Трехфазная система у веществ, не обладающих полиморфизмом в твер-

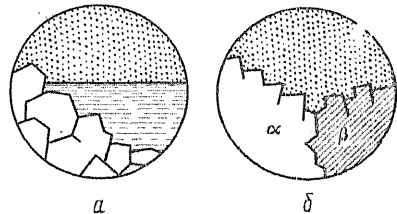
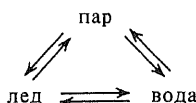


Рис. 102. Однокомпонентные трехфазные системы:

a — вещество не обладает полиморфизмом; *б* — α - и β -фазы полиморфы

дом состоянии, может быть только одна (рис. 102, а), но если вещество может образовать несколько кристаллических форм, то трехфазных систем может быть несколько (рис. 102, б). В обоих случаях число степеней свободы $C = K + 2 - \Phi = 1 + 2 - 3 = 0$, т. е. системы не имеют степеней свободы — невариантные. Это означает, что такие системы могут существовать при строго определенных температурах и давлениях.

Например, вода при 273 К и давлении насыщенного пара 610,5 Па образует три фазы, находящиеся в равновесии:



При повышении температуры исчезнет твердая фаза — лед, а при ее понижении исчезнет жидкая фаза — вода. В обоих случаях система переходит в двухфазную.

Если зависимости (7.16) — (7.18) представить графически в системе координат $p - T$, то мы получим три кривые (1, 2, 3), пересекающиеся в одной точке, — *тройная точка*. Эта точка соответствует невариантной системе, в которой число степеней свободы равно нулю.

На рис. 103 приведена фазовая диаграмма воды (без учета полиморфизма льда). Пересекающиеся кривые разбивают всю плоскость на три области: область пара, жидкости и твердого состояния (лед).

Если провести изобару с давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па, то она пересечет кривую 1 при температуре 373 К, т. е. при температуре кипения воды. Координаты тройной точки отмечены на графике.

Кривая 2, изображающая зависимость температуры плавления от давления для воды, имеет отрицательную производную и показывает, что с повышением давления температура плавления снижается.

Таким свойством обладает мало веществ (H_2O , Bi), и оно обусловлено тем, что плотность твердой фазы этих веществ меньше, чем жидкой (лед плавает в воде). Правда, повышение давления понижает температуру плавления льда на очень небольшую величину. На этом свойстве льда основана возможность скольжения по нему на коньках, так как шероховатости льда плавятся под давлением конька, чем создается жидкая прослойка, резко снижающая коэффициент трения.

Аналогичные свойства для ра-

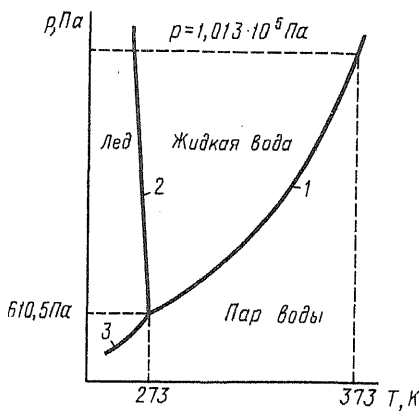


Рис. 103. Фазовая диаграмма воды (схема)

створов совершенно иные, так как появляется новый компонент, изменяется число параметров равновесия (p , T , C вместо p и T), что приводит к изменению числа степеней свободы.

Рассмотрим систему из двух веществ, в которой растворенное вещество присутствует только в жидкой фазе, не образует твердых растворов, обладает малой летучестью и его давлением пара можно пренебречь.

Двухфазные системы. Система жидкий раствор — пар (рис. 104, а) имеет две степени свободы, так как число ее компонентов 2: $C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2$. Это означает, что давление пара зависит не только от температуры, но и от концентрации:

$$p = f_6(T, C) \quad (7.19)$$

(рис. 105, кривая 4). Давление пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем (с. 174).

Система твердая фаза — жидкий раствор (рис. 104, б) также имеет две степени свободы, и температура плавления раствора зависит от давления и концентрации:

$$T_{пл} = f_7(p, C) \quad (7.20)$$

(рис. 105, кривая 5). Температура кристаллизации или плавления для раствора ниже, чем для чистого растворителя.

Для системы твердая фаза — пар все остается по-старому, так как по нашему условию растворенное вещество не может образовывать твердые растворы [см. уравнение (7.18)]:

$$p = f_4(T).$$

Трехфазная система. Трехфазная система уже не будет невариантной: $C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 3 = 1$.

На положение тройной точки влияет концентрация растворенного вещества.

Нонвариантная система для раствора возможна при наличии четырех фаз: пар — раствор — твердый растворитель — растворенное вещество: $C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 4 = 0$.

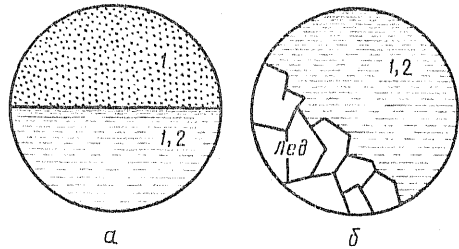


Рис. 104. Схема равновесия двухфазных систем:

а — раствор — пар; б — раствор — твердый растворитель.

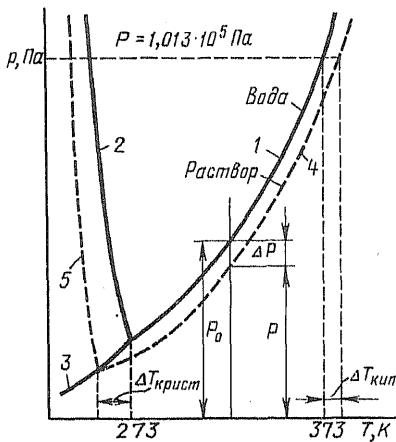


Рис. 105. Фазовая диаграмма раствора при постоянной концентрации

Для графического построения полученных зависимостей нам уже необходима пространственная система координат: p , T , C . Однако, положив концентрацию раствора постоянной, мы можем для этого случая нанести кривые 4 и 5 на уже рассмотренную фазовую диаграмму воды (кривые 1, 2, 3 на рис. 103) и кривые 4, 5 на рис. 105. Пунктирные кривые выражают связь температуры с давлением насыщенного пара над раствором некоторой постоянной концентрации, а также температуры плавления с давлением.

В результате мы видим, что для раствора температуры кипения повысилась на $\Delta T_{\text{кип}}$, а температура кристаллизации растворителя понизилась на $\Delta T_{\text{кр}}$. Проведя любую изотерму, пересекающую кривые, выражающие зависимость давления насыщенного пара от температуры, получим разность ординат для чистого растворителя и раствора:

$$\Delta p = p_0 - p.$$

Все эти изменения свойств раствора в зависимости от его концентрации по сравнению с чистым растворителем определяются законами Рауля (1882), которые были установлены сначала экспериментально, но затем оказалось, что они являются следствием второго начала термодинамики и их можно получить аналитически. Они полностью справедливы только для разбавленных растворов, в которых можно пренебречь силами взаимодействия между молекулами растворенного вещества. Свойства растворов определяются не массой, а числом молей растворенного вещества.

Законы Рауля*. Первый закон Рауля формулируется так: *понижение давления насыщенного пара над раствором по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально числу молей растворенного вещества и обратно пропорционально числу молей растворителя:*

$$p_0 - p = \Delta p, \\ \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n}{n+N} \text{ или } \frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N}, \quad (7.21)$$

где p_0 — давление пара над чистым растворителем; p — давление пара над раствором; n — число молей растворенного вещества; N — число молей растворителя.

Второй закон Рауля: *повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально молярной концентрации:*

$$\Delta T_{\text{кип}} = T - T_0, \\ \Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{кип}} \frac{m1000}{Mg} = K_{\text{кип}} C_M, \quad (7.22)$$

где T — температура кипения раствора; T_0 — температура кипения растворителя; $K_{\text{кип}}$ — эбуллиоскопическая константа; m — масса

* По существу, закон Рауля один, относящийся к изменению упругости пара над раствором, а остальные закономерности вытекают из него.

растворенного вещества; M — молекулярная масса растворенного вещества; g — масса растворителя.

Если молярная концентрация равна единице (1 моль на 1 кг растворителя), то повышение температуры $\Delta T_{\text{кип}}$ равно эбуллиоскопической константе $K_{\text{кип}}$, которую называют также *молекулярное повышение температуры кипения*.

При аналитическом выводе закона Рауля получаем

$$K_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{1000\Delta H_{\text{кип}}}, \quad (7.23)$$

где T — температура кипения чистого растворителя, К; R — газовая постоянная, Дж/(моль · К); $\Delta H_{\text{кип}}$ — удельная скрытая теплота испарения, Дж/г; 1000 — масса растворителя, г.

Третий закон Рауля: понижение температуры затвердевания раствора по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально молярной концентрации:

$$\Delta T_{\text{крист}} = T_0 - T, \\ \Delta T_{\text{крист}} = K_{\text{крист}} \frac{m1000}{Mg} = K_{\text{крист}} C_m, \quad (7.24)$$

где T_0 — температура кристаллизации растворителя; T — температура кристаллизации растворителя из раствора данной концентрации; $K_{\text{крист}}$ — криоскопическая константа (остальные обозначения прежние).

Криоскопическая константа, или *молекулярное понижение температуры кристаллизации*, определяется экспериментально или может быть вычислена по уравнению

$$K_{\text{крист}} = \frac{RT_{\text{крист}}^2}{1000\Delta H_{\text{крист}}}, \quad (7.25)$$

где $T_{\text{крист}}$ — температура кристаллизации чистого растворителя; $\Delta H_{\text{крист}}$ — удельная теплота плавления, Дж/г (остальные обозначения прежние).

Значения криоскопических и эбуллиоскопических констант для некоторых веществ приведены в табл. 7.3.

Т а б л и ц а 7.3. Криоскопические и эбуллиоскопические константы для некоторых веществ

Вещество	$K_{\text{крист}}$, К	$K_{\text{кип}}$, К	Вещество	$K_{\text{крист}}$, К	$K_{\text{кип}}$, К
Вода	1,86	0,512	Олово	35,9	—
Бензол	5,12	2,67	Свинец	122,5	—
Эфир	1,79	2,11	Медь	80,0	—
Фенол	7,27	3,04	Железо	100,0	—
Анилин	5,87	3,22	Цинк	34,1	—

Законы Рауля можно использовать для определения молекулярных масс растворенных веществ. Для этого дифференциальным термометром определяют разность температур (обычно, кристал-

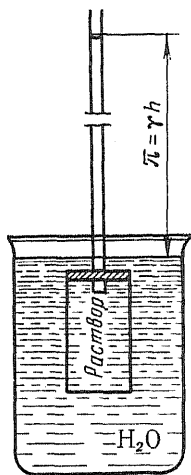


Рис. 106. Схема определения осмотического давления раствора

лизации — криоскопия), и, зная массы растворителя и растворенного вещества, вычисляют молекулярную массу по уравнению

$$M = K_{\text{крист}} \frac{m 1000}{\Delta T_{\text{крист}} g} \quad (7.26)$$

Определением молекулярной массы можно выяснить поведение молекул растворенного вещества в растворе. Если молекулярная масса увеличивается, то это означает ассоциацию молекул в растворе:

$$2A \rightleftharpoons A_2$$

Если молекулярная масса уменьшается, то это означает процесс диссоциации молекул в растворе (чаще всего электролитической диссоциации). По величине изменения молекулярной массы можно вычислить приближенно степень электролитической диссоциации.

Законы Рауля также применяют при подборе депрессанта к припоям в металлических системах — сплавах — для понижения их температуры плавления.

Осмоз, осмотическое давление и закон Вант-Гоффа. Осмос — односторонняя диффузия, возникающая в растворах при наличии полупроницаемой перегородки, которая может пропускать молекулы растворителя, но не пропускает молекулы растворенного вещества. В результате в раствор, помещенный в сосуд с полупроницаемыми стенками, проникает растворитель, разбавляя его и увеличивая при этом его объем. Если в пробку такого сосуда вставить трубку (рис. 106), то жидкость в ней будет подниматься за счет увеличения объема раствора до тех пор, пока гидростатическое давление не уравновесит осмотическое давление в растворе.

Вант-Гофф, предполагая поведение растворенного вещества в растворе аналогичным его поведением в газообразном состоянии, предложил для расчета осмотического давления уравнение Клапейрона—Менделеева (1.13) в следующем виде:

$$\pi = CRT,$$

где π — осмотическое давление; C — молярная концентрация ($C = n/v$); R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Экспериментальная проверка таких расчетов дала удовлетворительное совпадение результатов для растворов малой концентрации.

Осмозические давления могут быть весьма значительными. Так, например, осмотическое давление молярного раствора любого вещества, не распающегося на ионы, при нормальных условиях

$$\pi = 2,269 \text{ МПа.}$$

Растворы, обладающие одинаковым осмотическим давлением, называются *изотоническими*.

Осмотические явления играют чрезвычайно важную роль в биологии и биохимии, регулируя обменные реакции в организме; в машиностроении и технологии машиностроения эти явления почти не используются.

7.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРОВ

Как указывалось ранее (с. 169), избирательность растворения определяется силами межмолекулярного взаимодействия. Особенно отчетливо это проявляется при образовании растворов газов в жидкостях, так как частицы газа обладают высокой подвижностью и при растворении газов не надо учитывать строение растворяющегося вещества, т. е. потенциальной энергией системы можно пренебречь.

Процесс растворения молекул газа в жидкости можно представить в виде отдельных стадий.

Первая стадия процесса растворения — это контакт между молекулами газа и пограничным слоем жидкости, создающейся в результате теплового движения молекул газа. Увеличение парциального давления увеличивает число таких контактов при данной температуре и этим влияет на растворимость.

Вторая стадия — установление взаимодействия между молекулами газа и молекулами поверхности раздела жидкости, обладающими избыточной энергией за счет своей неуравновешенности (поверхностное натяжение). Энергия взаимодействия между молекулами понижает поверхностную энергию пограничного слоя и создает условия для проникновения молекул газа в объем жидкой фазы.

Третья стадия растворения — диффузия растворенного газа в объем жидкости. Чаще всего диффундируют не элементарные молекулы газа, а их комплексы с растворителем, образовавшиеся при установлении межмолекулярного взаимодействия.

Вторая стадия растворения, обусловленная силами межмолекулярного взаимодействия, зависит от строения молекул растворяемого вещества и растворителя. В табл. 7.2 были приведены некоторые данные по растворимости различных газов в воде. Растворимость неполярных газов H_2 , N_2 , O_2 ($\mu=0$) в воде очень мала, так как между ними и полярными молекулами воды могут возникнуть лишь дисперсионные силы взаимодействия, что приводит к малой энергии связи. Молекулы диоксида углерода CO_2 ($\mu=0$) обладают полярными связями и при взаимодействии с молекулами воды могут приобрести большой индуцированный электрический момент — растворимость CO_2 в воде значительная. Полярные газы HCl ($\mu=0,35 \cdot 10^{-29}$ Кл · м) и NH_3 ($\mu=0,482 \cdot 10^{-29}$ Кл · м) в воде растворяются очень хорошо и ориентационные силы межмолекулярного взаимодействия не только создают условия для растворения, но и меняют строение молекул газов, растворенных в воде (диссоциация).

Неполярные растворители хорошо растворяют неполярные молекулы газов. Так, например, органические растворители (углеводороды, ацетон и т. д.) растворяют значительные объемы органических газообразных соединений. Это очень широко используется в технике для получения сжатых газов, которые сами по себе малоустойчивы и, следовательно, опасны, но в растворенном состоянии могут транспортироваться и храниться в обычных стальных баллонах. Например, раствор ацетилен в ацетоне и т. д.

Растворение твердого тела в жидкостях также сводится к взаимодействию между частицами, входящими в кристаллическую решетку, и молекулами растворителя из пограничного слоя. Если энергия возникающих связей достаточно велика, то начинается разрушение кристалла и диффузия частиц из кристаллической решетки в объем растворителя.

Интересно, что многие ионные кристаллы, обладающие значительной энергией кристаллической решетки, растворяются в воде, что позволяет оценить энергию связей между полярными молекулами воды и ионами.

Образование растворов между двумя твердыми телами возможно, но при этом требуется значительная энергия для создания физического контакта и сближения частиц, образующих поверхность раздела, на расстоянии, при которых возможно установление связей между ними. Особенно мешают этому слои, почти всегда имеющиеся на поверхности твердых тел (химические или адсорбционные).

Физические процессы установления связей и последующей диффузии используются в машиностроении для получения неразъемных соединений (сварка в твердом состоянии, диффузионная сварка и т. д.).

Комплексы между молекулами растворителя и молекулами растворяемого вещества могут обладать различной устойчивостью и различной энергией связи. Процесс их образования при растворении носит общее название *сольватации*, а при образовании водных растворов — *гидратации* (Д. И. Менделеев).

Общий процесс растворения, состоящий из отдельных стадий, протекает с выделением или поглощением энергии, чем определяется знак разности энтальпий растворения (или теплоты растворения). Так, например, при растворении кристаллов NH_4NO_3 , NaCl , KCl , KClO_3 и т. п. происходит поглощение энергии ($\Delta H > 0$), так как теплота гидратации не покрывает энергии, необходимой для разрушения кристаллической решетки. При растворении кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ также поглощается энергия, так как ионы Na^+ и CO_3^{2-} уже гидратированы в кристалле, на разрушение которого затрачивается энергия. Безводный Na_2CO_3 растворяется с выделением энергии ($\Delta H < 0$), так как теплота гидратации больше энергии кристаллической решетки.

Разность энтальпий растворения зависит от соотношения числа молекул растворенного вещества и числа молекул растворителя, так как это отношение определяет полноту гидратации. Поэтому

при разбавлении концентрированных растворов может произойти выделение энергии ($\Delta H_{\text{разб}}$). Особенно это заметно при разбавлении концентрированных растворов H_2SO_4 . Выделяющаяся при разбавлении концентрированного раствора H_2SO_4 теплота может вызвать испарение части воды и выброс раствора (**осторожно!!**), поэтому надо вливать кислоту в воду как в среду с большей теплоемкостью при непрерывном размешивании.

При разрушении жидкого раствора в процессе кристаллизации межмолекулярные силы также принимают участие, и в результате кристаллы компонентов раствора могут выделяться или в виде чистых веществ, или в виде кристаллов твердого раствора, или в виде кристаллов соединения растворенного вещества и растворителя.

Строение сплавов при кристаллизации жидких растворов металлов будет рассмотрено подробно в гл. 10.

7.4. ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Полярные молекулы, или кристаллы ионного типа, образуют растворы, проводящие электрический ток. Электрическая проводимость в растворах электролитов создается направленным перемещением ионов — электрически заряженных частиц, имеющих положительный или отрицательный заряд. В целом электролит нейтрален, так как сумма его положительных и отрицательных зарядов равна нулю.

Электролитом называется система, содержащая положительно и отрицательно заряженные ионы, существующие независимо от внешних электрических или магнитных полей.

Образование электролитов может происходить различными путями: 1) диссоциацией растворенных полярных молекул под действием полярных молекул растворителя; 2) растворением ионных кристаллов с образованием гидратированных ионов; 3) плавлением ионных кристаллов. Последний путь образования электролитов также может сопровождаться процессами растворения. Например, электролит, служащий для получения металлического алюминия, представляет собой раствор глинозема (Al_2O_3) в криолите (Na_3AlF_6).

Несмотря на различные пути образования, все электролиты обладают общностью свойств.

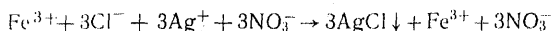
Кроме жидких электролитов могут быть и «твердые электролиты», т. е. кристаллические вещества, проводящие электрический ток и в какой-то степени подвергающиеся электролизу. Обычно это кристаллы ионного типа с небольшой энергией кристаллической решетки, построенные из ионов различного размера и заряда. В таких кристаллах при нагревании в электрическом поле возможно смещение ионов, обычно малого размера (катионы), в направлении электрического поля. Так, например, электрической проводимостью обладают ионы серебра в кристаллах галидов (кроме AgF). Явления проводимости тока твердыми электролитами сложны, но тем не менее твердые электролиты уже нашли себе применение в технике (гальванические элементы).

Электролитическая диссоциация. В 1887 г. шведский ученый Сванте Аррениус предложил теорию электролитической диссоциа-

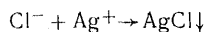
ции в растворах взамен прежних представлений, согласно которым вещества в растворе распадаются на ионы под действием электрического тока. Электролитическая диссоциация не зависит от наличия разности потенциалов, создающей электрической ток, что подтверждается своеобразным течением химических реакций в электролите между отдельными ионами вне зависимости от того, из каких веществ эти ионы получены.

Действительно, если взять любой растворимый в воде хлорид и добавить к раствору нитрат серебра AgNO_3 , то всегда будет выпадать один и тот же осадок очень мало растворимого хлорида серебра.

К раствору FeCl_3 желтого цвета (окраску ему придает ион Fe^{3+}) прибавим раствор AgNO_3 :



Ион Fe^{3+} остался неизменным, и после выпадения осадка AgCl раствор по-прежнему будет желтого цвета. Из уравнения реакции исключим ионы, не претерпевшие изменений, и сократим коэффициенты:



Как видим, можно записывать химические реакции, происходящие в электролитах, в виде сокращенных ионных уравнений.

Еще пример: любая кислота дает в растворе ионы H^+ , а щелочь или основание — ион OH^- . Реакция нейтрализации любой кислоты любой щелочью может быть записана уравнением $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Разность энтальпий реакции нейтрализации для всех сильных кислот и сильных оснований одинаковая: $\sim 56,5$ кДж/моль H_2O .

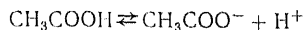
Распад молекул растворенного вещества на ионы приводит к увеличению числа частиц в растворе, и это вызывает отклонение растворов электролитов от законов Рауля и Вант-Гоффа.

Рассматривая процесс электролитической диссоциации как процесс обратимый, так как из отдельных положительных и отрицательных ионов вновь могут образоваться молекулы, мы можем определить его незавершенность, введя понятие степени диссоциации.

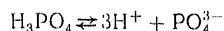
Степенью диссоциации α называется отношение числа распавшихся на ионы молекул к числу молекул растворяемого вещества:

$$\alpha = \frac{\text{число распавшихся молекул}}{\text{число молекул растворяемого вещества}} \quad (7.27)$$

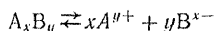
Электролитическая диссоциация увеличивает число частиц в растворе, причем это увеличение зависит от строения растворенных молекул и от степени диссоциации. Например, уксусная кислота дает при распаде два иона:



а молекула ортофосфорной кислоты — четыре иона:



Рассмотрим общий случай диссоциации электролита сложного типа A_xB_y . При растворении n молекул A_xB_y в воде в растворе установится некоторая степень диссоциации α . Определим количество образовавшихся частиц:



Если степень диссоциации α , то число распавшихся частиц равно $n\alpha$, а молекул A_xB_y в растворе останется $n - n\alpha = n(1 - \alpha)$. Из одной молекулы получится x ионов A^{y+} , а из $n\alpha$ молекул — $xn\alpha$. Соответственно, получим $yn\alpha$ ионов B^{x-} .

Общее число частиц растворенного вещества в растворе

$$n(1 - \alpha) + xn\alpha + yn\alpha = n[1 + \alpha(x + y - 1)].$$

Если это число отнести к числу первоначально взятых молекул n , то получим коэффициент увеличения числа частиц в растворе после диссоциации, или коэффициент диссоциации*:

$$i = \frac{n[1 + (x + y - 1)\alpha]}{n} = 1 + \alpha(x + y - 1). \quad (7.28)$$

Коэффициент диссоциации связан со степенью диссоциации:

$$\alpha = \frac{i - 1}{x + y - 1}. \quad (7.29)$$

Таким образом, если учесть коэффициент диссоциации и определить истинное число частиц в растворе, то законы Рауля будут справедливы и для электролитов:

$$\left. \begin{aligned} \Delta T_{\text{кип}} &= K_{\text{кип}} \frac{m1000}{Mg} i, \\ \Delta T_{\text{крист}} &= K_{\text{крист}} \frac{m1000}{Mg} i, \\ \frac{\Delta p}{p} &= \frac{ni}{N}. \end{aligned} \right\} \quad (7.30)$$

Более того, измеряя экспериментально изменение константных точек для растворов электролитов, мы можем определить степень диссоциации в растворе (приблизительно).

Законы Рауля будут справедливы по-прежнему только для разбавленных растворов.

Диссоциация молекул на ионы оказывает влияние и на осмотическое давление, так как увеличивает число частиц в растворе. Увеличение числа частиц вызывает, при той же исходной концентрации, увеличение осмотического давления, измеряя которое можно определить коэффициент диссоциации, или изотонический коэффициент, как его назвал Вант-Гофф. В самом деле, для растворов электролитов в уравнение закона Вант-Гоффа надо ввести коэффи-

* Величина i имеет и другие названия: коэффициент ионизации (что не соответствует процессу), изотонический коэффициент Вант-Гоффа (что справедливо для частного случая).

коэффициент диссоциации, учитывающий изменение числа частиц в растворе:

$$\pi = iCRT.$$

Определяя экспериментально осмотическое давление в растворах электролитов, можно определить i , а через него и степень диссоциации. Однако точность этого определения невелика.

По теории Аррениуса степень диссоциации является основной величиной, определяющей поведение электролита. В свою очередь степень диссоциации является функцией многих переменных. Она зависит от строения молекул растворенного вещества и связей в них, от природы растворителя и от его диэлектрической постоянной, от температуры и от концентрации.

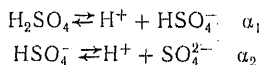
Зависимость степени диссоциации от строения молекул растворенного вещества легко проследить для однотипных молекул, образующих электролит. Например, степени диссоциации ряда галогеноводородов при одинаковых концентрациях и температурах возрастают с уменьшением энергии связи между атомами водорода и галогена, что можно проследить по изменению разности энтальпий образования этих соединений и по изменению расстояния между ядрами атомов в этих молекулах, как это можно видеть из данных табл. 7.4.

Таблица 7.4. Сопоставление молекулярных констант и степени диссоциации для 0,1 н. раствора галогеноводородов

Галогеноводород	ΔH° , кДж/моль	r_0 , нм	Степень диссоциации
HF	-268,6	0,0917	0,1
HCl	-92,3	0,1274	0,92
HBr	-35,9	0,1408	0,95
HI	-25,94	0,1608	0,98

Как видно из табл. 7.4, молекулярные константы и α для HF выпадают из общего ряда, потому что в этих молекулах имеются дополнительные водородные связи, увеличивающие энергию диссоциации.

Для молекул более сложного строения, способных диссоциировать на несколько ионов, процесс электролитической диссоциации идет ступенчато и степеней диссоциации может быть несколько. В качестве примера можно рассмотреть процесс электролитической диссоциации серной кислоты:



Степень диссоциации α_1 во много раз больше, чем α_2 , но так как поведение любой кислоты характеризуется концентрацией ионов H^+ , то, отнеся общее количество ионов H^+ в растворе к количеству молекул серной кислоты до диссоциации, можно получить среднюю степень диссоциации α , которая в 2 н. растворе составляет 0,5.

Зависимость степени диссоциации от природы растворителя можно выяснять путем измерения степеней диссоциации для одного и того же растворенного вещества в разных растворителях.

Установление связей между полярными молекулами растворенного вещества и полярными молекулами растворителя, сопровождающееся явлением сольватации, может привести к обратимой диссоциации. Схематически этот процесс показан на рис. 107.

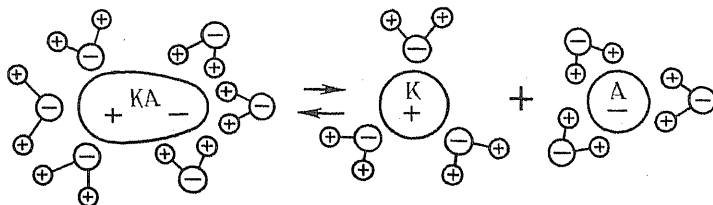
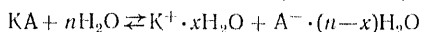


Рис. 107. Схема диссоциации полярной молекулы в воде





Ослабление энергии связи между центрами положительных и отрицательных зарядов полярной молекулы растворенного вещества, приводящее к диссоциации на ионы, можно условно представить как влияние диэлектрической постоянной постоянной среды (растворитель) по закону Кулона:

$$\text{сила: } F = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2}; \quad \text{энергия: } E = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r}. \quad (7.31)$$

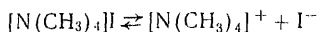
Диэлектрическая постоянная ϵ , входящая в знаменатель обоих выражений, существенно уменьшает внутримолекулярное взаимодействие.

Диэлектрическая постоянная среды ϵ является сложной функцией электрического момента молекулы растворителя μ , так как кроме величины электрического момента на нее влияют размеры и строение молекул. В табл. 7.5 представлены значения μ и ϵ для некоторых жидкостей, используемых в качестве растворителей.

Таблица 7.5. Электрические моменты μ и диэлектрические постоянные ϵ для некоторых веществ

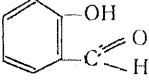

Вещество	Формула	ϵ	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл · м	Вещество	Формула	ϵ	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл · м
Аммиак (жидкий)	NH_3	22,4	0,482	Нитробензол	 -NO ₂	34,7	1,32
Ацетон	$CH_3-CO-CH_3$	20,75	0,951	Хлороформ	$CHCl_3$	4,72	0,38
Бензол	C_6H_6	2,27	0	Спирт	CH_3-CH_2OH	25,2	0,561
Вода	H_2O	80,0	0,607	Анилин	 -NH ₂	7,0	0,488
Циановодород	HCN	114,9	0,951	Тетрахлорид углерода	CCl_4	2,23	0

Влияние диэлектрической постоянной растворителя ϵ на степень электролитической диссоциации можно проследить на примере диссоциации ионида тетраметиламмония, растворенного в ряде растворителей:



Зависимость степени диссоциации в 0,01 М растворе от характеристик молекул растворителей приведена в табл. 7.6.

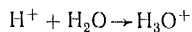
Таблица 7.6. Степени электролитической диссоциации $[\text{N}(\text{CH}_3)_4] \text{I}$ в различных растворителях ($C=0,01\text{M}$)

Растворитель	Формула	$\mu \cdot 10^{29}$	ϵ	α
Салициловый альдегид		0,99	17,9	0,34
Ацетон	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	0,975 1,32	20,75 34,7	0,50 0,71
Нитробензол				
Вода	H_2O	0,607	80,0	0,91

Таким образом, чем больше диэлектрическая постоянная растворителя, тем выше степень электролитической диссоциации.

Образование сольватов ионов также зависит от полярности растворителя и концентрации раствора. Только в сильно разбавленных растворах сольватация или гидратация может считаться предельной. Количество молекул полярного растворителя, окружающих данный ион, может быть определено методом изучения электрической проводимости и электролиза.

Некоторые ионы, обладающие очень высокими эффективными потенциалами (с. 192), образуют как бы постоянные соединения с растворителем. Так, например, ион водорода, представляющий собой протон, в воде существовать изолированно не может и присоединяется к молекуле воды, образуя ион гидроксония:



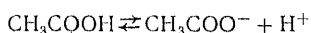
В уравнениях реакций мы пишем просто H^+ , подразумевая ион гидроксония.

Зависимость степени диссоциации от температуры всегда однозначна: *степень диссоциации увеличивается с повышением температуры*, так как процесс распада молекулы происходит с поглощением энергии (принцип Ле Шателье).

Повышение температуры снижает степень гидратации, увеличивает кинетическую энергию частиц, образующих комплекс.

Зависимость степени диссоциации от концентрации раствора можно определить, применяя к процессу электролитической диссо-

циации общие закономерности, полученные для обратимых химических реакций (гл. 6). Возьмем наиболее простой случай бинарного электролита, распадающегося только на два иона, например CH_3COOH :



Константа равновесия, или константа диссоциации,

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{const}; T = \text{const}. \quad (7.32)$$

Возьмем n молей CH_3COOH , растворим их в объеме v раствора, при этом установится степень диссоциации α . Вычислим теперь равновесие концентрации.

Концентрация уксусной кислоты: до процесса диссоциации было n молей, из них $n\alpha$ молей распалось, осталось $(1-\alpha)n$, а концентрация

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{(1-\alpha)n}{v}.$$

Концентрации ионов: ионов каждого вида появилось $n\alpha$ и их концентрации равны

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \frac{n\alpha}{v}.$$

Подставляем значения равновесных концентраций в выражение константы диссоциации (7.32):

$$K \frac{\frac{n^2\alpha^2}{v^2}}{(1-\alpha)n} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \frac{n}{v} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C = \text{const}; T = \text{const}, \quad (7.33)$$

где $C = n/v$ — начальная концентрация CH_3COOH . Уравнение (7.33) является математическим выражением закона разбавления (В. Оствальд).

Если степень диссоциации мала и в знаменателе по сравнению с единицей ею можно пренебречь, то приближенно

$$K \cong \alpha^2 C \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{K/C}. \quad (7.34)$$

Выражение (7.34) устанавливает связь между степенью диссоциации α и концентрацией раствора C . Видно, что степень диссоциации растет при уменьшении концентрации, но эта связь установлена приблизительно (если $C \rightarrow 0$, то $\alpha \rightarrow \infty$, а этого быть не может).

Если преобразовать закон разбавления, введя понятие «разбавление» v/n , впервые примененное В. Оствальдом, то получим следующее выражение:

$$\frac{v}{n} K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (7.35)$$

При $v/n \rightarrow 0$, что означает отсутствие раствора или чистое растворенное вещество, $\alpha \rightarrow 0$ — чистое вещество не диссоциирует.

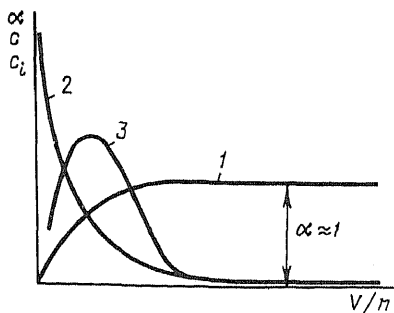


Рис. 108. График зависимости $\alpha = f(v/n)$, концентрации C и концентрации ионов от разбавления v/n :

1 — $\alpha = f_1(v/n)$; 2 — $C = f_2(v/n)$; 3 — $C_i = f_3(v/n)$

1 — $\alpha = f_1(v/n)$; 2 — $C = f_2(v/n)$; 3 — $C_i = f_3(v/n)$

1 — $\alpha = f_1(v/n)$; 2 — $C = f_2(v/n)$; 3 — $C_i = f_3(v/n)$

1 — $\alpha = f_1(v/n)$; 2 — $C = f_2(v/n)$; 3 — $C_i = f_3(v/n)$

1 — $\alpha = f_1(v/n)$; 2 — $C = f_2(v/n)$; 3 — $C_i = f_3(v/n)$

При $v/n \rightarrow \infty$ или при бесконечном разбавлении раствора $\alpha \rightarrow 1$, т. е. все молекулы диссоциируют и превращаются в ионы.

Зависимость $\alpha = f(v/n)$ представлена на рис. 108 (кривая 1); график зависимости концентрации раствора от «разбавления» v/n можно построить, исходя из определения этой величины:

$$\frac{v}{n} = \frac{1}{C} \quad \text{или} \quad \frac{Cv}{n} = \text{const.} \quad (7.36)$$

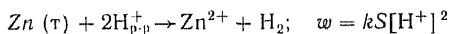
Мы получили гиперболическую зависимость (рис. 108, кривая 2). Концентрация иона — величина, которая полностью характеризует поведение электролита, определяется

$$C_i = na/v = C\alpha. \quad (7.37)$$

Для построения результирующей кривой концентрации иона на том же графике следует перемножить ординаты кривых 1 и 2, что приведет к прохождению этой функции через максимум (кривая 3).

Следовательно, при некотором значении разбавления или концентрации раствора мы получим максимальную концентрацию ионов, или концентрацию *максимальной активности электролита*. Если концентрация раствора будет убывать, то концентрация ионов также будет уменьшаться, но если концентрация раствора будет возрастать, то концентрация ионов будет все равно уменьшаться, так как при повышении концентрации раствора резко уменьшается степень диссоциации.

Так, например, для серной кислоты концентрация максимальной активности лежит около 40% (мас.). При этом мы наблюдаем максимальную скорость растворения металла в кислоте:



При этой же концентрации, как мы увидим далее, раствор электролита обладает максимальной электрической проводимостью.

Такая кислота, как соляная, максимумом активности обладать не может, потому что ее максимальная концентрация составляет всего 37% (мас.) (раствор хлороводорода в воде). Для очень многих электролитов концентрации максимальной активности определены (И. А. Каблуков).

Таким образом, теория электролитической диссоциации Сванте Аррениуса, дополненная трудами десятков ученых в последующее время, хорошо описывает свойства и строение электролитов, образование которых идет за счет диссоциации полярных молекул растворенного вещества под действием полярных молекул растворителя — слабых электролитов.

Элементы теории сильных электролитов. Электролиты, образованные растворением кристаллов высокой степени ионности (KCl, NaCl и др.), отличаются тем, что в них существование молекул практически исключено. В таких электролитах при предельной, насыщенной концентрации ионы находятся в равновесии не с молекулами, а с кристаллами.

На рис. 109 схематически показано образование растворов электролитов такого типа. В таких растворах уже нельзя рассматривать процесс электролитической диссоциации молекул как обратимый, так как молекул практически нет, а степень электролитической диссоциации равна единице: $\alpha = 1$. Однако при изучении свойств таких растворов оказалось, что в растворе, например KCl, эффекты по законам Рауля не удваиваются, как это следовало бы из теории, а оказываются ниже (1,8—1,9) и, кроме того, также зависят от концентрации.

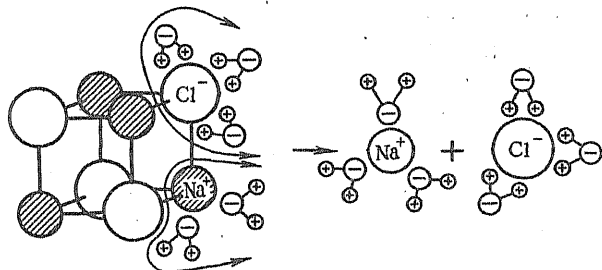
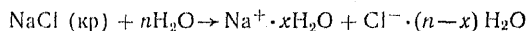


Рис. 109. Схема диссоциации сильного электролита (NaCl):



Электростатическое взаимодействие ионов, в большом количестве образующихся при растворении ионных кристаллов, создает некоторое подобие строения раствора сильных электролитов — наиболее вероятным местом нахождения положительного иона будет его расположение около отрицательного. Для объяснения строения растворов сильных электролитов П. Дебай ввел понятие ионных облаков, или атмосфер. Ионная атмосфера представляет собой собрание ионов противоположного знака, стремящихся приблизиться к данному иону. Тепловое движение в растворе этому препятствует и устанавливается некоторое состояние равновесия, при котором ионная атмосфера получает некоторую плотность. Плотность ионной атмосферы растет при увеличении концентрации и падает при повышении температуры (возмущающее действие). При перемещении иона в тепловом движении ионная атмосфера оказывает тормозящее действие, так как она должна также перемещаться с ним. Особенно сильно взаимодействует ионная атмосфера с ионом в электрическом поле, так как направление ее перемещения должно быть противоположным. Взаимодействие ионных атмосфер с ионами уменьшает их активность.

Дебай ввел новое понятие для характеристики сильных электролитов — коэффициент активности, который, будучи меньше единицы, при достаточно больших концентрациях электролитов как бы уменьшает общую концентрацию ионов до предела, соответствующего получаемому эффекту (изменение константных точек по законам Рауля или электрической проводимости электролита). Тогда активная концентрация, или просто *активность*, будет выражаться соотношением

$$a = fC, \quad (7.38)$$

где a — активность или активная концентрация; f — коэффициент активности; C — концентрация электролита.

Коэффициент активности увеличивается с повышением температуры, уменьшение концентрации также увеличивает коэффициент активности в результате увеличения расстояний между ионами и уменьшения электростатического взаимодействия.

Математически теория сильных электролитов очень сложна. Для исследований и расчетов, не требующих большой точности, можно применить аппарат теории электролитической диссоциации по Аррениусу, принимая вместо коэффициента активности «кажущуюся» степень диссоциации:

$$a = fC \cong Ca. \quad (7.39)$$

При первоначальном знакомстве это значительно упрощает вычисления и расчеты, позволяя пользоваться сравнительно простыми закономерностями, выведенными для обратимых химических реакций.

В самом деле, $f = \varphi(C)$ отличается от ранее рассмотренной связи $\alpha = \psi(C)$, но конечные результаты совпадают, так как при $C \rightarrow 0$ для растворов слабых электролитов $\alpha \rightarrow 1$ и для растворов сильных электролитов $f \rightarrow 1$.

Водные растворы электролитов по величине степени диссоциации или по их константам диссоциации можно разделить на «сильные» и «слабые» (не следует путать это деление с предыдущим, выражающим качественное различие систем).

«Сильным» электролитом называют раствор, в котором степень диссоциации или средний коэффициент активности превышает 0,5 при нормальной концентрации и комнатной температуре раствора.

В табл. 7.7 приведены некоторые данные по степеням диссоциации и коэффициентам активности электролитов.

Расплавы электролитов. При плавлении ионных кристаллов объем системы возрастает только на 5—6%, и поэтому концентрация ионов в расплавах чрезвычайно высока; это, в свою очередь, является причиной большого электростатического взаимодействия между ионами противоположного знака и очень сильно понижает их активность.

Электростатические взаимодействия способствуют образованию комплексов между ионами, особенно в непосредственной близости к температуре плавления:

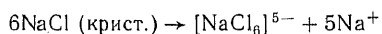


Таблица 7.7. Сильные и слабые электролиты (концентрация 1,0 н.)

Кислота		Щелочь		Соль	
Формула	$\alpha: f$	Формула	$\alpha: f$	Формула	$\alpha: f$
«Сильные» HCl HNO ₃ H ₂ SO ₄	0,809 0,724 0,53	«Сильные» NaOH KOH	0,678 0,560	«Сильные» NaCl KCl MgCl ₂ CaCl ₂	0,657 0,604 0,570 0,500
«Слабые» H ₃ PO ₄ CH ₃ COOH	0,06 0,04	«Слабые» NH ₄ OH	0,04	«Слабые» AgNO ₃ ZnCl ₂ Pb(NO ₃) ₂	0,429 0,339 0,110

При дальнейшем повышении температуры число элементарных ионов резко возрастает и комплексы распадаются. Это приводит к увеличению электрической проводимости расплавов и уменьшению вязкости, на которую электростатическое взаимодействие частиц оказывает также очень большое влияние.

7.5. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электрическая проводимость электролитов является основным физико-химическим свойством этих систем. Изучая ее, мы получаем информацию о строении электролитов, а кроме того, устанавливаем основные закономерности этого важного в машиностроении свойства электролитов.

Создавая электрическое поле в электролите, мы накладываем на тепловое движение ионов еще направленное движение в электрическом поле, в каждый момент теплового беспорядочного движения ион будет получать некоторое постоянное ускорение в направлении силовых линий поля. Составляющую движения иона в направлении электрического поля мы называем *дрейфом*.

Скорость дрейфа может быть принята постоянной, так как очень быстро сила, создаваемая электрическим полем, уравновешивается силой сопротивления перемещению иона в растворе.

Электрическая проводимость электролитов, как и всяких других систем, проводящих электрический ток, определяется числом носителей зарядов (ионов в данном случае), их зарядами и скоростью перемещения их в направлении поля.

При создании электрического поля в электролите возникает направленное движение ионов, создающее некоторую плотность тока:

$$j = n_1 q_1 v_1 + n_2 q_2 v_2, \quad (7.40)$$

где j — плотность тока, А/см²; n_1, n_2 — число ионов разного знака в 1 см³; q_1, q_2 — заряды ионов, Кл; v_1, v_2 — скорость дрейфа ионов, см/с.

Скорость дрейфа ионов зависит от падения потенциала:

$$v = \omega \frac{\Delta E}{l}, \quad (7.41)$$

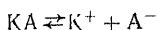
где ω — абсолютная скорость движения иона, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; ΔE — разность потенциалов, В; l — расстояние между электродами, см.

Если подставить значения скоростей в уравнение плотности тока (7.40) и разделить его на падение потенциала, то получим *удельную электрическую проводимость*:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{j l}{\Delta E} = n_1 q_1 \omega_1 + n_2 q_2 \omega_2, \quad (7.42)$$

где ρ — удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{см}$; σ — удельная электрическая проводимость, $\text{См} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Рассмотрим простейший электролит, распадающийся на два иона с единичными зарядами:



где K^+ — катион — ион, идущий к катоду; A^- — анион — ион, идущий к аноду. Тогда $n_1 = n_2$, а заряд иона мы можем выразить через постоянные Фарадея и Авогадро: $q = F/N$.

Уравнение удельной электрической проводимости для такого электролита можно записать следующим образом:

$$\sigma = nq(\omega_{\text{K}^+} + \omega_{\text{A}^-}) = n(\omega_{\text{K}^+} + \omega_{\text{A}^-}) \frac{F}{N}. \quad (7.43)$$

В этом уравнении n — число ионов в 1 см^3 , но его можно выразить через молярную концентрацию и степень диссоциации [см. (7.37)]:

$$n = C\alpha N/1000, \quad (7.44)$$

где C — молярная концентрация, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$; N — постоянная Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$); 1000 — коэффициент для перевода литров в см^3 ; α — степень диссоциации.

Подставим значение n в уравнение (7.43):

$$\sigma = \frac{C\alpha}{1000} (\omega_{\text{K}^+} + \omega_{\text{A}^-}) F. \quad (7.45)$$

Исследуя это выражение, нетрудно заметить, что удельная электрическая проводимость электролитов при разбавлении меняется неоднозначно, так же как и изменение ионной концентрации ($C\alpha$) (см. с. 194 и рис. 108), т. е. проходит через максимум для концентрации максимальной активности.

Это обстоятельство всегда следует помнить при подборе электролитных сопротивлений (резисторов), так как прибавление воды к электролиту может вызвать не понижение электрической проводимости, а увеличение ее, если концентрация электролита была очень высокая.

Введем понятие молекулярной, или эквивалентной, электрической проводимости, значение которой не будет зависеть от концентрации, а только от значения степени диссоциации.

Молекулярной, или эквивалентной, электрической проводимостью λ (для ионов с зарядами больше единицы) называется проводимость системы электродов, расположенных на расстоянии одного сантиметра друг от друга и заключающих между собой 1 моль или 1 эквивалент электролита.

Для определения молекулярной, или эквивалентной, электрической проводимости не нужно создавать громоздких электродов, требующих большой массы платины, так как только один этот металл не изменяется при прохождении электрического тока через электролит. Эту величину легко можно рассчитать, зная удельную проводимость раствора данной концентрации.

Для измерения молекулярной электрической проводимости 1М раствора какого-нибудь электролита площадь электродов должна быть равна 1000 см², или молекулярная электрической проводимости должна быть в 1000 раз больше удельной: $\lambda = 1000\sigma$. Если концентрация раствора меньше, например, 0,1 М, то площадь электродов должна быть в 10 раз больше, чем для раствора 1М, и общая формула для вычисления λ

$$\lambda = 1000\sigma/C, \quad (7.46)$$

где C — молярная (нормальная) концентрация.

В нашем случае молекулярная электрическая проводимость для бинарного электролита с единичным зарядом ионов совпадает с эквивалентной и вычисляется по уравнению

$$\lambda = 1000\sigma/C = \alpha(\omega_{K^+} + \omega_{A^-})F = \alpha(l_{K^+} + l_{A^-}). \quad (7.47)$$

В этом уравнении мы ввели «подвижности» l_{K^+} и l_{A^-} , которые равны абсолютным скоростям ионов, умноженных на постоянную Фарадея (размерность Ом⁻¹ · см² · моль⁻¹)*.

Если измерять величину молекулярной электрической проводимости λ , постепенно разбавляя раствор, то можно установить, что при этом условии λ стремится к некоторой постоянной величине, так как α будет стремиться к единице:

$$\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}; \quad \alpha \rightarrow 1. \quad (7.48)$$

Отношение λ в данном растворе к λ_{∞} дает нам возможность наиболее точно определить степень электролитической диссоциации α , а для сильных электролитов — коэффициент активности, или «кажущуюся» степень диссоциации:

$$\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}. \quad (7.49)$$

Значения подвижностей ионов можно определить экспериментально, и для большинства ионов они приведены в справочной литературе. Некоторые значения для них даны в табл. 7.8.

* Вместо «подвижности» употребляется более точное название: предельная эквивалентная электрическая проводимость ионов (при бесконечном разведении) при 25° С (298 К).

Таблица 7.8. Значения подвижностей некоторых ионов в воде при 25°C, их атомных масс и обобщенных потенциалов

Катион	Атомная масса	Обобщенный потенциал, В	t_{K^+} , Ом ⁻¹ ·см ²	Анион	Атомная масса	Обобщенный потенциал, В	t_{A^-} , Ом ⁻¹ ·см ²
H ₃ O ⁺	19	—	349,7	ОН ⁻	17	—	200,0
Li ⁺	6,94	21,17	38,68	F ⁻	19,0	10,83	55,4
Na ⁺	22,99	14,7	50,10	Cl ⁻	35,46	7,96	76,32
K ⁺	39,09	10,8	73,5	Br ⁻	79,91	7,35	78,4

Из данных, приведенных в табл. 7.8, видно, что подвижность элементарных ионов зависит от значения обобщенного потенциала иона в большей степени, чем от массы иона. Это объясняется различной степенью гидратации ионов: ионы более высокого потенциала удерживают около себя большее количество полярных молекул воды. Поэтому масса иона,двигающегося вместе с гидратными молекулами воды, значительно больше, чем масса соответствующего атома.

Так, например, ион Li⁺ удерживает около 12 молекул воды, обладая приведенной массой $7 + 12 \cdot 18 = 223$ ед., а ион K⁺ удерживает около себя 6 молекул воды, имея более низкий обобщенный потенциал. Его приведенная масса $39,1 + 6 \cdot 12 = 111,1$ ед.

Подвижность иона зависит также от его пространственного строения.

Определение количества молекул H₂O, образующих гидрат того или другого иона, производится электрохимическим путем.

Молекулярная электрическая проводимость для расплавов может быть определена через плотность и молекулярную массу расплава:

$$\lambda = \sigma M/d, \quad (7.50)$$

где d — плотность расплава, г/см³; M — молекулярная масса, г/моль; σ — удельная электрическая проводимость, См·см⁻¹.

Молекулярная электрическая проводимость расплавов близка к электрической проводимости в растворах, что свидетельствует о чрезвычайно малых коэффициентах активности ионов в расплавах. В табл. 7.9 сопоставлены значения молекулярной электрической проводимости хлоридов щелочных металлов в расплаве и в 0,01 М растворе

Хлорид	Молекулярная электрическая проводимость, Ом ⁻¹ ·см ²	
	расплав	0,01 М раствор
LiCl	166,6	92,1
NaCl	133,5	102,0
KCl	103,5	122,4

Отсутствие гидратации делает изменение молекулярной электрической проводимости в расплаве зависящим от молекулярной массы хлорида, а в водных растворах изменение имеет обратный характер.

Электрическая проводимость

растворов и расплавов сильно увеличивается при повышении температуры, что характерно для проводников второго рода:

$$\frac{d\sigma}{dT} > 0.$$

Изучение электрической проводимости электролитов дает большую информацию относительно их строения и реакций, протекающих в них.

Изменение числа ионов, их подвижностей позволяет определить развитие реакций в растворах. Например, реакция нейтрализации, при которой очень легко подвижные ионы H_3O^+ и OH^- образуют мало диссоциирующую воду:



Можно констатировать процессы образования комплексных соединений, реакции осаждения и т. д.

Кроме того, определением электрической проводимости можно экспериментально найти коэффициенты активности, степени и константы диссоциации электролитов. Аналогичные задачи можно решать и для расплавов электролитов, что очень важно в металлургии и технологии сварки.

7.6. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Равновесия в растворах электролитов, содержащих ионы, существенно отличаются от равновесий обратимых реакций в газовой среде или в растворах неэлектролитов.

Взаимодействие различных ионов между собой и с недиссоциированными молекулами растворенных веществ, а также с полярным растворителем может приводить к изменению степени диссоциации отдельных веществ и к изменению растворимости. Рассмотрим некоторые случаи равновесия.

«**Высаливание**». В растворе недиссоциирующего вещества между молекулами растворенного вещества (например, анилина



$-\text{NH}_2$) и полярными молекулами воды наступает при данной

температуре равновесие.

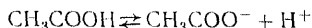
При введении в этот раствор кристаллов ионного типа (NaCl) происходит их растворение в воде с образованием гидратированных ионов, связывающих значительное количество молекул воды и тем самым нарушающих ранее установившееся равновесие между водой и анилином.

В результате уменьшается количество свободной воды и анилин выпадает из раствора в виде отдельных капель или слоя.

Аналогичным образом понижается растворимость газов, например, в концентрированных солевых растворах. Это явление, получившее название «высаливания», используется в технике и в лабораторной практике.

Смещение равновесия диссоциации слабых электролитов. Если в раствор, содержащий плохо диссоциирующий или слабый электролит, ввести другой электролит, имеющий с первым общий ион, то степень диссоциации первоначально взятого электролита становится еще меньше.

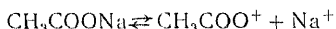
Например, уксусная кислота слабая и степень ее диссоциации $\alpha = 0,04$, или 4%. Она диссоциирует на ионы:



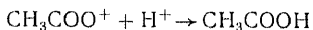
Константа диссоциации может быть записана так:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{const}; \quad T = \text{const}. \quad (7.51)$$

Если к раствору уксусной кислоты прибавить ее соль CH_3COONa , то концентрация ионов водорода резко понизится, так как соли слабых кислот диссоциируют лучше, и в растворе появится большое количество ионов CH_3COO^- ;



При неизменной константе диссоциации CH_3COOH в числителе увеличится концентрация ионов CH_3COO^- и ионы водорода будут с ними образовывать недиссоциированные молекулы:

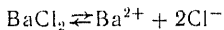


Следовательно, степень диссоциации кислоты понизится. Такое смещение равновесия используется при создании «буферных растворов», которые при добавлении к ним щелочи длительное время поддерживают постоянную концентрацию ионов H^+ за счет обратного смещения равновесия.

Произведение растворимости (ПР). Накопление недиссоциированных молекул в результате смещения равновесия может привести к насыщению раствора и выпадению осадка.

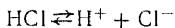
Используем аппарат теории электролитической диссоциации для растворов сильных электролитов, применяя понятие «кажущейся» степени диссоциации.

Рассмотрим раствор BaCl_2 , по концентрации близкий к насыщению. Допустим обратимость диссоциации:

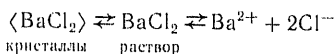


$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{BaCl}_2]} = \text{const}; \quad T = \text{const}. \quad (7.52)$$

Добавим в раствор концентрированной соляной кислоты, которая диссоциирует по уравнению



Увеличение концентрации ионов Cl^- сместит равновесие диссоциации BaCl_2 , раствор делается насыщенным и начнут выпадать кристаллы BaCl_2 :



Для насыщенного раствора концентрация BaCl_2 будет постоянной при данной температуре и вместо константы диссоциации (7.52) мы можем записать уже «произведение растворимости»:

$$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = \text{const}; \quad T = \text{const}. \quad (7.53)$$

Чем меньше произведение растворимости, тем труднее данная соль растворима в воде (табл. 7.10).

Таблица 7.10. Произведения растворимости (ПР) для некоторых солей при 298 К

Соль	ПР	Соль	ПР	Соль	ПР
AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$	PbCl_2	$1,7 \cdot 10^{-5}$	CaSO_4	$6,26 \cdot 10^{-5}$
AgBr	$6,3 \cdot 10^{-13}$	PbI_2	$8,7 \cdot 10^{-9}$	SrSO_4	$3,6 \cdot 10^{-5}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	PbSO_4	$1,8 \cdot 10^{-8}$	BaSO_4	$1,8 \cdot 10^{-10}$
Ag_2S	$5,7 \cdot 10^{-51}$	PbS	$1,7 \cdot 10^{-29}$	BaCrO_4	$2,3 \cdot 10^{-10}$

Если к раствору AgNO_3 прилить раствор NaCl , то выпадает белый осадок AgCl . После его отстаивания добавим раствор KI — дополнительно появляется осадок желтого цвета. После этого добавляем раствор H_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ — и раствор, и осадок окрашиваются в черный цвет арсенида Ag_2S — наиболее труднорастворимой соли серебра.

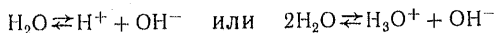
Произведение растворимости позволяет нам изменять соотношение между ионами, находящимися в растворе над выпавшим осадком. Так, для того чтобы осадить наиболее полно ион Ba^{2+} , мы должны взять избыток ионов SO_4^{2-} :

$$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

Ионов Ba^{2+} в растворе останется 10^{-8} , если концентрация ионов SO_4^{2-} будет, допустим, 10^{-2} .

Произведение растворимости широко используется в аналитической химии и технологии.

Электролитическая диссоциация воды. Полярные молекулы воды могут диссоциировать, проявляя при этом свою амфотерность:



Вторая ступень диссоциации еще никем не наблюдалась, и ионы O^{2-} в воде не обнаружены.

Вода является очень слабым электролитом, степень ее диссоциации $\sim 2 \cdot 10^{-9}$, чистая вода почти не проводит электрический ток.

Однако на все ионные равновесия в водных растворах присутствие ионов H^+ и OH^- оказывает влияние и процесс диссоциации воды необходимо всегда учитывать. Запишем константу диссоциации для воды:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \text{const}; \quad T = \text{const}. \quad (7.54)$$

Учитывая ничтожно малую степень диссоциации, мы можем считать концентрацию воды постоянной, и тогда можно записать:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \text{const}; \quad T = \text{const}. \quad (7.55)$$

Зависимость константы диссоциации для воды от температуры приведена ниже:

T, K	273	295	298	323	348	373
$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{14}$	0,13	1,0	1,27	5,6	27,0	74,0

Принимаем для комнатных температур $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$. Определим степень диссоциации воды, зная, что концентрация иона равна α [см. уравнение (7.37)], а концентрацию воды в воде можно легко вычислить: $C = 1000/18 = 55,5(5)$.

Подставляем полученные значения в выражение константы диссоциации воды: $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (\alpha \cdot 55,5)^2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$, отсюда $\alpha \cdot 55,5 = 1,0 \cdot 10^{-7}$; $\alpha \cong 2 \cdot 10^{-9}$.

При диссоциации абсолютно чистой воды, которую мы принимаем за эталон нейтральности, концентрации ионов H^+ и OH^- равны и условие нейтральности мы можем записать следующим образом:

$$\begin{aligned} K_{\text{H}_2\text{O}} &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}; \\ [\text{H}^+] &= [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}. \end{aligned} \quad (7.56)$$

Введем новую величину, характеризующую среду и равную $-\lg[\text{H}^+]$. Обозначим ее рН и в дальнейшем будем ее называть *водородным показателем*.

Для нейтральной среды водородный показатель равен

$$\text{pH} = -\lg_{10}[\text{H}^+] = 7.$$

Для кислотной среды равенства концентраций уже не будет:

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]; \quad [\text{H}^+] > 10^{-7}; \quad \text{pH} < 7.$$

В кислотной среде водородный показатель $\text{pH} < 7$.

Для щелочной среды равенство концентраций также нарушается:

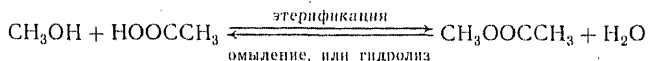
$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]; \quad [\text{H}^+] < 10^{-7}; \quad \text{pH} > 7.$$

В щелочной среде водородный показатель $\text{pH} > 7$. Равновесие электролитической диссоциации воды влияет на общее равновесие в среде электролита, содержащего те или другие растворенные вещества.

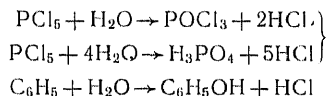
Гидролиз. Разложение соединений под действием воды называют гидролизом. Этому определению соответствуют различные реакции между водой и другими химическими соединениями.

Гидролиз, или омыление эфиров, происходит в присутствии воды и является обратимым процессом, направление которого определя-

ется рН. Например, получение эфира из метилового спирта и уксусной кислоты идет обратимо:

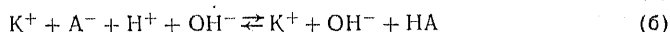
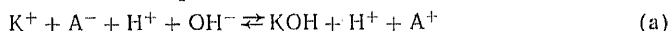
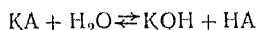


Гидролиз ковалентных галидов, которые включают как органические, так и неорганические соединения:



Наиболее типичным случаем является гидролиз солей в водных растворах.

Ионы, полученные при растворении какой-либо соли, взаимодействуют с ионами H^+ и OH^- , всегда имеющимися в воде. В результате этого взаимодействия могут возникать молекулы кислот или оснований, что свидетельствует о разложении соли водой:



Развитие процесса (а) или (б) зависит от относительной силы кислот и оснований, определяющейся степенью диссоциации этих соединений.

Гидролиз солей является обратимым процессом, зависящим от концентрации соли в воде и от температуры. Повышение температуры и уменьшение концентрации соли увеличивает полноту гидролиза. Константа равновесия обратимой реакции гидролиза может быть представлена так:

$$K = \frac{[\text{HA}][\text{KOH}]}{[\text{KA}][\text{H}_2\text{O}]} = \text{const}; \quad T = \text{const.}$$

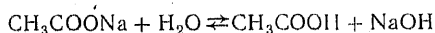
Если $[\text{H}_2\text{O}] \rightarrow \infty$, то $[\text{KA}] \rightarrow 0$ и гидролиз практически идет полностью. При повышении температуры константа гидролитического разложения растет, так как гидролиз, как правило, процесс эндотермический, и степень гидролиза увеличивается.

Полнота гидролиза прежде всего выражается в изменении соотношения концентраций ионов H^+ и OH^- в растворе, т. е. в изменении рН, которое можно определить индикаторами.

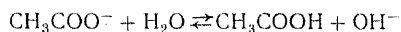
Наиболее чувствительным индикатором является лакмус, изменение цвета которого происходит в интервале рН 6—8, менее чувствителен фенолфталеин — изменение его цвета соответствует интервалу рН 8,3—9,8.

Самым объективным методом определения рН является потенциометрия. Сущность этого метода будет рассмотрена в гл. 9.

Гидролиз солей одновалентных металлов является наиболее простым процессом. Например:



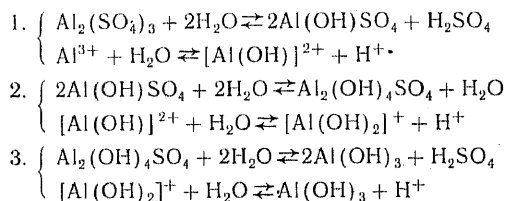
В ионной форме уравнение реакции гидролиза



Следовательно, ионы H^+ связываются в молекулы слабодиссоциирующей уксусной кислоты CH_3COOH , а ионы OH^- в растворе будут в избытке — $\text{pH} > 7$.

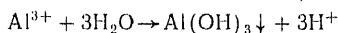
Соли, содержащие многовалентные ионы, дают промежуточные продукты гидролиза в виде основных или кислых солей.

Рассмотрим гидролиз $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — соли слабого амфотерного гидроксида алюминия и сильной серной кислоты, средняя степень диссоциации которой $\alpha \approx 0,5$.



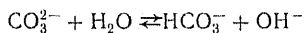
В результате любой стадии гидролиза $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ возникает в растворе кислая среда: $\text{pH} < 7$.

Преимущественное развитие той или другой стадии гидролиза определяется концентрацией соли и температурой раствора. Растворимость основных солей алюминия и его гидрата очень мала и в результате гидролиза может выпадать осадок. При исчезающе малой концентрации раствора или при повышенной температуре гидролиз может, практически, проходить до конца:



В технике этот процесс гидролиза солей алюминия $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — квасцы] используют при крашении тканей или для создания водоотталкивающих материалов. $\text{Al}(\text{OH})_3$ применяется при очистке питьевой воды (коагулянт), так как коллоидный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ обладает высокими адсорбционными свойствами и сорбирует на себе красящие вещества из воды и даже снижает бактериальную загрязненность, сорбируя на своей поверхности микроорганизмы. Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ затем остается на песчаных фильтрах.

Кислые соли образуются при гидролизе солей слабых многоосновных кислот — угольной, ортофосфорной и т. д.:



В этом случае равновесие диссоциации воды смещается и в растворе $\text{pH} > 7$.

В инженерной практике следует помнить, что растворы средних солей далеко не всегда имеют нейтральную реакцию и pH может быть больше или меньше 7, а это определяет агрессивность среды при коррозионных процессах. Кроме того, для создания оптически прозрачных растворов некоторых солей, например CuSO_4 , следует

подавлять обратную реакцию гидролиза добавлением кислоты, так как основные соли, а тем более гидроксиды металлов трудно растворимы и будут создавать рассеяние света.

Пример.

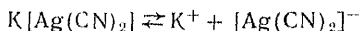


Добавлением серной кислоты в раствор CuSO_4 подавляем гидролиз, и раствор будет оптически пустым.

Диссоциация комплексных соединений. Особым случаем ионного равновесия в растворах является диссоциация комплексных соединений, образованных за счет донорно-акцепторной связи или взаимодействия вакантных орбиталей (с. 87).

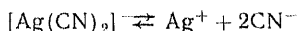
Процесс диссоциации идет в две стадии:

а) отделяется внешняя сфера комплекса



этот процесс диссоциации идет хорошо;

б) диссоциация внутренней сферы комплекса



этот процесс зависит от прочности связей в комплексном ионе и идет в незначительной степени. Константа диссоциации комплексного иона называется *константой нестойкости*:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = f(T).$$

Чем меньше константа нестойкости, тем более устойчиво соединение центрального иона с лигандами. Если лигандом является ион противоположного знака, то, как правило, константа нестойкости будет меньше, чем при лигандах, являющихся полярными молекулами (NH_3 , H_2O) при том же самом координационном числе. Например:



Вопросы и задачи

1. Определите содержание чистого AlCl_3 в 1 л водных растворов следующих концентраций: а) 20%-ный (по массе) раствор плотностью $d = 1,1537 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; б) 1 М; в) 1 н. *Ответ:* а) 230,74 г; б) 133,52; в) 44,5 г.

2. Определите понижение температур кристаллизации растворов 10 г метанола (CH_3OH) и 10 г сахара ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) на 100 г H_2O . Кривоскопическая константа воды $K_{\text{крист}} = 1,86^\circ$.

Ответ: раствор метанола $\Delta T = -5,82 \text{ К}$; раствор сахара $\Delta T = -0,545 \text{ К}$.

3. Определите температуру кипения раствора 10 г меди в 1000 г ртути. Для чистой ртути $T_{\text{кип}} = 630 \text{ К}$, эбуллиоскопическая константа $K_{\text{кип}} = 11,4^\circ$.

Ответ: $T_{\text{кип}} = 631,79 \text{ К}$.

4. Определите температуру кристаллизации моляльного раствора NaCl (коэффициент активности $f = 0,657$) и моляльного раствора AlCl_3 (коэффициент активности $f = 0,539$). *Ответ:* $T_{\text{крист, NaCl}} = 269,92 \text{ К}$; $T_{\text{крист, AlCl}_3} = 268,13 \text{ К}$.

5. Определите коэффициент активности (f) 10%-ного (по массе) раствора NaCl , если его эквивалентная электрическая проводимость $\lambda = 74,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$ (данные по эквивалентной электрической проводимости ионов при бесконечном разбавлении взять из табл. 7.8). *Ответ:* $f_{\text{NaCl}} = 0,587$.

Глава восьмая

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

8.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Поверхности твердых и жидких веществ имеют особые свойства, которые обусловлены тем, что поверхностные слои любой конденсированной фазы обладают свободной энергией за счет неуравновешенности частиц, образующих границу раздела. На рис. 110 показана схема возникновения неуравновешенности частиц поверхности жидкости и твердого тела. На границе раздела жидкости или твердого тела с другой конденсированной фазой (жидкостью), в которой плотность распределения частиц больше, чем в газе, неуравновешенность частиц значительно меньше, чем на поверхности твердого или жидкого тела, т. е. межфазная граница раздела обладает значительно меньшей энергией, чем поверхность, граничащая с газом.

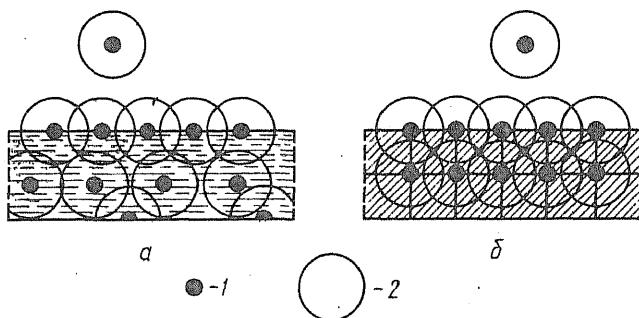


Рис. 110. Схема возникновения неуравновешенных частиц поверхностного слоя:

а — жидкость; б — кристалл (1-частица; 2 — зона действия сил)

Поверхностная энергия измеряется работой, затраченной на создание единицы новой поверхности.

Поверхностная энергия обычно обозначается σ ; ее размерность в СИ Дж/м² или Н/м — размерность поверхностного натяжения — определяется как сила на единицу длины контура поверхности, но численно обе они равны между собой.

Естественно, что поверхностная энергия или поверхностное натяжение определяются строением конденсированной фазы, которое, в свою очередь, определяется природой сил, действующих между частицами, ее составляющими. Если конденсированная фаза — жидкость — образована за счет межмолекулярных сил, то поверхностное натяжение, вообще говоря, невелико. Особенно мало

поверхностное натяжение для жидких инертных газов, между молекулами которых возможны только дисперсионные силы взаимодействия. В табл. 8.1 приведены поверхностные натяжения жидкостей различного строения, и мы видим, что для жидких инертных газов они очень невелики.

Поверхностное натяжение жидких фаз, образованных действием ориентационных или индукционных сил между полярными молекулами, резко увеличено.

Для полярных жидкостей оно зависит от электрических моментов молекул, от размеров молекул и их геометрического строения.

Наибольшее поверхностное натяжение у воды, обладающей высокой полярностью: большой электрический момент $0,607 \times 10^{-29}$ Кл·м, малые размеры молекул, наличие водородных связей. В жидкостях, полученных при плавлении ионных кристаллов, сохраняются ионные связи между частицами, и они хорошо проводят электрический ток (электролиты). Поверхностное натяжение у этих жидкостей высокое. Еще выше оно (до $0,30$ Дж/м²) при сохранении ковалентных и ионных связей в расплавах кристаллов силикатов и алюмосиликатов. Наибольшее поверхностное натяжение у жидких металлов, оно на порядок выше поверхностного натяжения полярных жидкостей и некоторых расплавов ионных кристаллов.

Методы определения поверхностного натяжения (метод капиллярного поднятия, отрыва кольца, максимального давления в пузырьке, неподвижной капли) рассматривает молекулярная физика. Надежных методов определения поверхностного натяжения твердых поверхностей пока не существует, но оценочные значения говорят о том, что поверхностное натяжение твердого тела близко по величине к поверхностному натяжению жидкостей, особенно вблизи температуры плавления.

Поверхностная энергия, зависящая от состава жидкой фазы и от температуры, может быть представлена термодинамической функцией — свободной энергией Гиббса для поверхности:

$$\Delta G_{\text{пов}} = \Delta H_{\text{пов}} - T\Delta S_{\text{пов}} = \sigma F, \quad (8.1)$$

где $\Delta G_{\text{пов}}$ — энергия Гиббса; $\Delta S_{\text{пов}}$ — энтропия поверхности; $\Delta H_{\text{пов}}$ — энтальпия поверхности; σ — поверхностное натяжение; F — поверхность.

При достижении равновесия $\Delta G_{\text{пов}}$ стремится к минимальному значению. Уменьшение энергии Гиббса для поверхности (при $T = \text{const}$) может быть получено за счет уменьшения поверхности (стягивание капли, рост зерна при термообработке и т. д.) или за счет снижения поверхностного натяжения (адсорбция, изменение состава жидкости). Оба фактора могут действовать одновременно.

Таким образом, энергия Гиббса 1 моль вещества имеет две составляющие: поверхностную и объемную, или массовую:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{мас}}. \quad (8.2)$$

Оценим соотношение этих величин для 1 кмоль NaCl в виде монолитного куба: масса 1 кмоль NaCl 58,5 кг/кмоль; плотность $\rho = 2,167 \cdot 10^3$ кг/м³; объем 1 кмоль

Т а б л и ц а 8.1. Поверхностное натяжение некоторых жидкостей

Неполярные			Полярные			Ионные			Металлические						
Название	Формула	T, К	σ , Дж/м ²	Название	Формула	T, К	σ , Дж/м ²	Название	Формула	T, К	σ , Дж/м ²	Название	Формула	T, К	σ , Дж/м ²
Гелий	He	1,4	0,000354	Вода	H ₂ O	293	0,07275	Хлорид серебра	AgCl	723	0,125	Литий	Li	453	0,398
Неон	Ne	24,6	0,00561	Сероуглерод	CS ₂	293	0,0324	Хлорид калия	KCl	1073	0,0958	Натрий	Na	371	0,191
Аргон	Ar	84,9	0,0132	Этанол	C ₂ H ₅ OH	293	0,02203	Фторид калия	KF	1186	0,1384	Бериллий	Be	1555	1,144
Водород	H ₂	14,9	0,00283	Глицерин	C ₃ H ₈ O ₃	291	0,06247	Нитрат калия	KNO ₃	653	0,1104	Магний	Mg	924	0,569
Кислород	O ₂	90	0,0183	Уксусная кислота	C ₂ H ₄ O ₂	293	0,02779	Карбонат натрия	Na ₂ CO ₃	1124	0,179	Алюминий	Al	933	0,914
Азот	N ₂	78	0,01053	Муравьиная кислота	HCOOH	293	0,03758	Хлорид натрия	NaCl	1076	0,1138	Железо	Fe	1812	1,84
Метан	CH ₄	93	0,0180	Анилин	C ₆ H ₅ NH ₂	293	0,04366	Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	1173	0,1948	Медь	Cu	1356	1,351
Бутан	C ₄ H ₁₀	253	0,01734	Пиридин	C ₅ H ₅ N	298	0,0346	Сульфат калия	K ₂ SO ₄	1343	0,1437	Ртуть	Hg	234	0,478
Бензол	C ₆ H ₆	293	0,02887	Нитробензол	C ₆ H ₅ NO ₂	291	0,04258	Нитрат таллия	TlNO ₃	483	0,1173	Вольфрам	W	3653	2,300

$$v = \frac{58,5 \text{ кг/кмоль}}{2,167 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 27 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Определим сторону куба из NaCl $a = \sqrt[3]{v} = 0,3 \text{ м}$.

Общая поверхность куба $S = 6a^2 = 0,54 \text{ м}^2$. Поверхностная энергия NaCl в твердом состоянии близка к поверхностной энергии в расплавленном состоянии, которая равна $\sigma = 0,1138 \text{ Дж/м}^2$. Получаем, что поверхностная энергия куба NaCl $\Delta G_{\text{пов}} = 0,1138 \cdot 0,54 = 0,0613 \text{ Дж}$, в то время как $\Delta G^0 = -384 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль}$. Отсюда следует, что в данных условиях $\Delta G_{\text{пов}}$ можно пренебречь.

Однако поверхность 1 моль вещества в тонко раздробленном состоянии на n частиц существенно возрастет, а масса его отдельной частицы меньше в n раз, и тогда уже нельзя будет пренебречь величиной его поверхностной энергии, наоборот, эта энергия будет доминировать над объемной.

Влиянию поверхностной энергии на термодинамику систем, состоящих из тонко раздробленного вещества, посвящены работы Гиббса, Томсона, А. А. Киселева, Хилла. Хилл разработал термодинамику малых систем и довел свои выводы до количественных расчетов (Thermodynamics of Small Systems). Этот, казалось бы, абстрактный вопрос получил в последнее время техническое применение при разработке технологии нанесения покрытий и металлических слоев вакуумным и плазменным методами. Адгезия покрытия к изделию зависит от механизма взаимодействия мельчайших капелек металла, образующихся при конденсации пара на подложке (поверхность твердого тела). Расчеты показали, что за счет дробления вещества и возрастания удельной поверхностной энергии такое свойство, как температура плавления, может снижаться на 150—200 К. Так, например, в этих условиях на поверхности керамики, нагретой до 1000 К, серебро будет жидким, в то время как температура его плавления в обычных условиях 1233 К.

Таким же образом измельчение вещества влияет на давление насыщенного пара (Томсон), на растворимость и т. д. Все эти вопросы стали актуальными для современной технологии машино- и приборостроения.

Зависимость поверхностного натяжения от температуры. С повышением температуры поверхностное натяжение понижается, так как тепловое движение частиц, возрастающее при нагревании, ослабляет действие межчастичных сил.

Этвеш, исследуя этот вопрос, показал, что поверхностное натяжение жидкости, измеренное на границе с насыщенным паром, убывает в зависимости от температуры соответственно следующему выражению:

$$\sigma = \sigma_0(T_{\text{крит}} - T). \quad (8.3)$$

Здесь $T_{\text{крит}}$ — критическая температура вещества, при которой исчезает различие между жидкостью и паром (см. табл. 5.1), а следовательно, исчезает граница раздела и $\sigma = 0$.

Уравнение Этвеша применимо к границе раздела между жидкостью и паром, но для межфазных границ раздела оно получает другой смысл.

Межфазное поверхностное натяжение вообще меньше, чем для свободных фаз. В табл. 8.2 приведены некоторые данные для воды и ртути, граничащими с другими жидкостями.

Таблица 8.2. Некоторые данные по межфазным поверхностным натяжениям

Фазы		Т, К	σ , Дж/м ²
первая	вторая		
Вода	Насыщ. пар	293	0,07275
»	Анилин C ₆ H ₇ N	299	0,0048
»	Бензол C ₆ H ₆	298	0,0341
»	Декан C ₁₀ H ₂₂	293	0,05124
Ртуть	Насыщ. пар	293	0,475
»	Раствор CH ₃ COOH	293	0,344
»	Раствор KCl	293	0,03573
»	Раствор KNO ₃	293	0,0379

В частности, вода на границе с анилином обладает очень малым поверхностным натяжением $\sigma = 4,8$ Дж/м², так как вода и анилин — полярные жидкости (см. табл. 7.5—7.6), обладающие значительной взаимной растворимостью. Таким образом, контактируют не анилин и вода, а их растворы. При некоторой температуре (440 К) концентрации растворов совпадут и граница раздела вообще исчезнет (см. табл. 7.4). При контакте воды с деканом C₁₀H₂₂, электрический момент которого равен нулю, поверхностное натяжение достаточно велико (0,05124 Дж/м²).

Понижение поверхностной энергии ртути в контакте с водными растворами различных веществ объясняется адсорбцией ионов на поверхности ртути, и отсюда — уменьшением неуравновешенности атомов ртути в поверхностном слое. Как видим, поверхностная энергия является функцией строения граничащих фаз и зависит от температуры и от характера взаимодействия поверхности с молекулами окружающей среды, а также от концентрации веществ, растворенных в исследуемой жидкости.

Присутствие растворенного вещества в растворе может оказывать двойное воздействие:

а) если молекулы растворенного вещества адсорбируются в поверхностном слое раствора и сильно снижают поверхностное натяжение, то такие вещества называют *поверхностно-активными*;

б) если молекулы растворенного вещества вытесняются из поверхностного слоя внутрь раствора, то в этом случае поверхностное натяжение возрастает, а вещества называются *поверхностно-инактивными*.

На рис. 111 схематически показано соотношение концентраций растворов в объеме и на поверхности поверхностно-активных (а) и поверхностно-инактивных веществ (б) для одного и того же растворителя. Связь между адсорбцией вещества в поверхностном слое

раствора, поверхностным натяжением и концентрацией раствора выражается уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_T, \quad (8.4)$$

где Γ — адсорбция, моль/м²; C — концентрация; R — газовая постоянная; T — температура; $(\partial \sigma / \partial C)$ — частная производная от величины поверхностной энергии по концентрации. Для поверхностно-активных веществ $(\partial \sigma / \partial C)_T < 0$, а $\Gamma > 0$, следовательно, адсорбция будет положительная.

В связи с тем, что действие растворенного вещества, по существу, является адсорбционным (уплотнение на и вблизи поверхности раздела), не требуется больших его концентраций в растворе и часто ничтожные количества добавленных веществ резко изменяют поверхностную энергию.

Для жидких металлов, обладающих высокими значениями поверхностной энергии, этот вопрос был исследован В. К. Семенченко и автором этой книги (1940). Влияние добавок на поверхностное натяжение свинца показано на рис. 112. Значения поверхностных

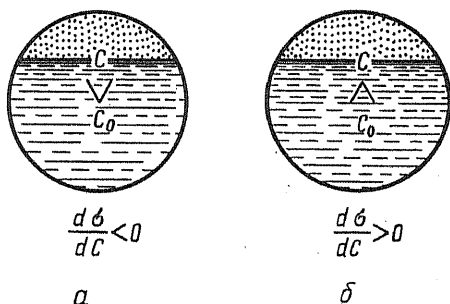


Рис. 111. Влияние растворенного вещества на поверхностную энергию растворителя

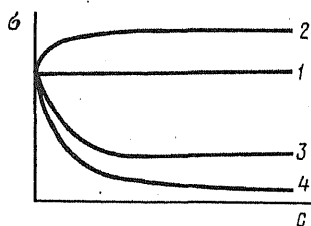


Рис. 112. Влияние добавок на поверхностное натяжение свинца: 1 — Pb ($\sigma = 442 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²); 2 — Cu; 3 — Zn; 4 — Sn

энергий для одних и тех же веществ часто существенно расходятся в различных работах, так как чистота исследуемых веществ может быть разной.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) получили большое практическое значение в технике. Они применяются как вспениватели, или пенообразователи, для моющих средств, при флотационном разделении минералов и руд и т. д. Этим вопросам большое число работ посвятил П. А. Ребиндер и его ученики.

8.2. СМАЧИВАНИЕ И РАСТЕКАНИЕ

Исследованию взаимодействия жидкости с твердой поверхностью в научной литературе также уделяется много внимания, так как процессы смачивания и растекания, капиллярные явления,

растворение поверхности твердого тела весьма актуальны для современной технологии машино- и приборостроения. На этих явлениях основаны процессы пайки и сварки металлов и других материалов, нанесение поверхностных слоев и много других процессов (склеивание и т. д.).

Процесс смачивания можно характеризовать так называемым *краевым углом* θ , или *углом смачивания*. На рис. 113 показаны

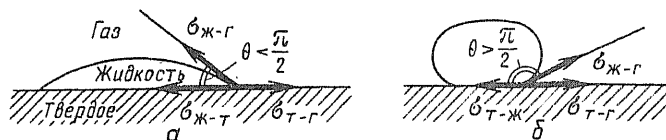


Рис. 113. Капля жидкости на твердой поверхности:

а — смачивание $\theta < \frac{\pi}{2}$; б — несмачивание $\theta > \frac{\pi}{2}$

контуры капель жидкостей, смачивающей и несмачивающей поверхность твердого тела, и векторы поверхностных натяжений в момент равновесия капли на поверхности. Равновесие капли на поверхности твердого тела выражается уравнением

$$\sigma_{т-г} = \sigma_{ж-т} + \sigma_{ж-г} \cos \theta, \quad (8.5)$$

где $\sigma_{т-г}$ — вектор поверхностного натяжения между твердым телом и газом; $\sigma_{ж-т}$ — вектор поверхностного натяжения между жидкостью и твердым телом; $\sigma_{ж-г}$ — вектор поверхностного натяжения между жидкостью и газом; θ — краевой угол, или угол смачивания. Уравнение (8.5) позволяет определить основные энергетические характеристики смачивания.

Энергия смачивания — работа создания единицы новой смоченной поверхности твердого тела:

$$A_{смач} = \sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж} = \sigma_{ж-г} \cos \theta,$$

чем меньше краевой угол θ и больше поверхностное натяжение, тем больше энергия смачивания.

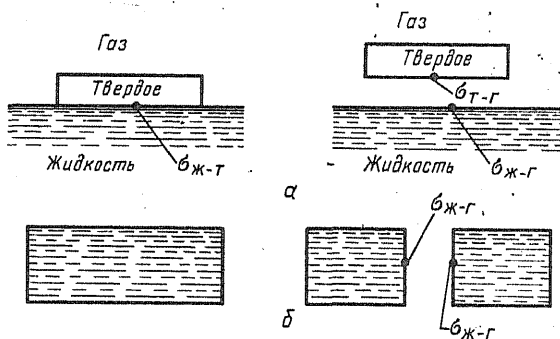


Рис. 114. Схемы для определения работы адгезии (а) и когезии (б)

Энергия адгезии — работа удаления жидкости с поверхности твердого тела. Она определяется (рис. 114, а) заменой $\sigma_{т-ж}$ на освобожденных поверхностях $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{ж-г}$: $A_{адгезии} = (\sigma_{т-г} + \sigma_{ж-г}) - \sigma_{т-ж}$. Используя уравнение (8.5), можем написать

$$A_{адгезии} = \sigma_{ж-г}(1 + \cos \theta).$$

При этом сохраняются те же зависимости, что и для работы смачивания — увеличение $A_{\text{адгезии}}$ при росте $\sigma_{\text{ж-г}}$ и уменьшении θ .

Энергия когезии — работа разрыва жидкости или образования двух новых поверхностей жидкость — газ (рис. 114, б):

$$A_{\text{когезии}} = 2\sigma_{\text{ж-г}}$$

В уравнении (8.5) постоянной величиной является вектор $\sigma_{\text{т-г}}$, в то время как вектор $\sigma_{\text{т-ж}}$ может быть переменным во времени, так как за счет возможного растворения поверхности твердого тела состав жидкости изменяется и одновременно меняется не только $\sigma_{\text{т-ж}}$, но и $\sigma_{\text{ж-г}}$, а следовательно, и краевой угол θ .

При исследовании процесса растекания капли жидкого металла по поверхности твердого металла это особенно заметно, так как при повышенных температурах опыта растворение одного металла в другом идет довольно интенсивно во времени и смоченная поверхность возрастает. Этот процесс изображен на рис. 115 в виде после-

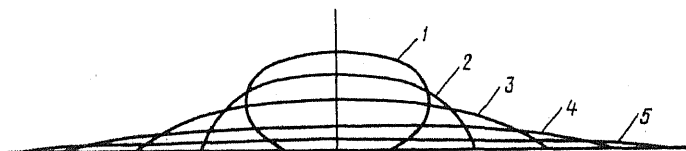


Рис. 115. Растекание капли жидкого олова на поверхности меди (1, 2, 3, 4, 5) через равные интервалы времени

довательных фотографий одной и той же капли жидкого олова на поверхности твердой меди, сделанных через равные промежутки времени. Повышение температуры способствует процессу растворения и одновременно смачиванию твердой поверхности жидкостью.

Таким образом, процесс смачивания, как и поверхностное натяжение, зависит от природы и строения элементарных частиц соприкасающихся веществ, т. е. связан, по существу, с химическим взаимодействием. Так, например, смачивание стекла водой — жидкостью высокополярной — практически неограниченно ($\theta \rightarrow 0$), но смачивание водой стекла, покрытого тончайшим слоем какого-либо неполярного вещества, практически отсутствует ($\theta \rightarrow \pi/2$). Жидкие металлы, обычно смачивающие металлические поверхности ($\theta < \frac{\pi}{2}$), не смачивают оксидные слои на металлах, и в процессах пайки надо применять флюсы, которые или растворяют в себе оксиды металлов, или переводят их в летучие соединения. Некоторые металлы способны растворять небольшие количества своих оксидов, что также используется в процессах пайки, — самофлюсующиеся припои.

Значительную роль в процессе смачивания играют поверхностно-активные вещества (моющие вещества, пасты для очистки поверхности), которые сильно уменьшают величину поверхностной энергии и улучшают растекание. *Оценка растекания производится измерением смоченной поверхности определенной массой вещества.*

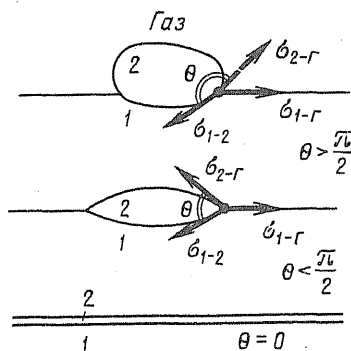


Рис. 116. Смачивание одной жидкостью (2) другой жидкостью (1)

В ряде случаев смоченная поверхность достигает огромных размеров, особенно, если жидкость растекается по поверхности другой жидкости (рис. 116).

Процессы смачивания или несмачивания жидкостью поверхности твердого тела вызывают целый ряд очень интересных физических явлений: капиллярное поднятие в цилиндрические капилляры и в плоские щели, капиллярное течение жидкости в капиллярах постоянного и переменного сечения и т. д., но эти вопросы уместно рассматривать в курсе физики. Так, например, самопроизвольное затекание жидкого припоя в зазоры, оставленные

при сборке, определяет качество паяных соединений. Эти же явления имеют место и при склеивании изделий из различных материалов. Хороший контакт между основной поверхностью и введенным клеем или припоем обуславливает высокую прочность соединения. Состав клеев, заполняющих зазор, обычно не подвергается изменению, но состав припоя за счет растворения материала стенки и диффузии подвергается изменению.

§3. АДСОРБЦИЯ

Основные виды адсорбции по энергетике взаимодействия были уже рассмотрены выше (гл. 5), но адсорбент-катализатор нас интересовал лишь с точки зрения снижения энергии активации реакций, идущих в газовой среде. Здесь мы рассмотрим механизм адсорбции на границе раздела фаз. Значительная неуравновешенность частиц, образующих поверхность раздела, создает свободную энергию поверхности, которая распределена неравномерно, особенно на границе раздела газ (или жидкий раствор) — твердое тело, так как граница раздела со стороны газа или жидкой фазы в силу своей подвижности в большей степени подвержена релаксации. На границе раздела твердой фазы наряду с участками высокой активности наблюдаются участки малой активности. Так, например, наиболее активные участки металлических поверхностей — скопления вакансий, выходы краевых или винтовых дислокаций, наличие примесных атомов и ступеней, образующихся на кристаллической поверхности (см. гл. 4). Нарушения кристаллической структуры особенно характерны для тонкораздробленных кристаллов, обладающих высокой активностью. Такого типа кристаллы и используются в качестве катализатора после осаждения их на какой-нибудь инертной подложке. Образование на поверхности кристаллов центров различной активности схематически показано на рис. 117.

При количественной оценке адсорбции поверхностная энергия отдельных центров, естественно, усредняется и адсорбция изме-

руется или в молях на единицу поверхности, или в объемах газа (н.у.) на единицу поверхности. Однако точно измерить поверхность адсорбента очень трудно (А. А. Киселев), поэтому чаще относят массу или объем адсорбированного вещества к единице массы адсорбента.

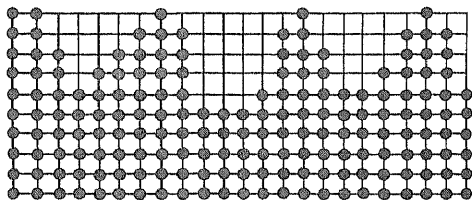


Рис. 117. Схема возникновения активных участков поверхности кристалла

Адсорбент, изготавливаемый при постоянной и строго выдерживаемой технологии, обладает более или менее постоянной удельной поверхностью. Так, например, 1 г активного угля обладает внутренней поверхностью 400—900 м².

Адсорбция из газовой среды или из растворов сильно зависит от температуры. Понижение адсорбции при повышении температуры свидетельствует об экзотермичности процесса адсорбции за счет понижения свободной энергии поверхности. Увеличение парциального давления газа или концентрации вещества в растворе увеличивает количество адсорбированного вещества до определенного предела, т. е. до насыщения поверхности адсорбента в данных условиях.

На рис. 118 приведена изотерма адсорбции аммиака активным углем при 249,5 К (А. А. Титов). На этой кривой можно выделить три участка: I — адсорбция прямо пропорциональна давлению газа; II — адсорбция растет с повышением давления; III — адсорбция стремится к насыщению.

Приведены также изотермы для более высоких температур.

Количественно процесс адсорбции из газовой фазы и из растворов хорошо описывается эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$a = kp^{1/n} \quad \text{или} \quad \lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg p, \quad (8.6)$$

где a — количество адсорбированного вещества; p — давление газа при достижении равновесия; k и n — эмпирические константы для данного адсорбента и данной температуры.

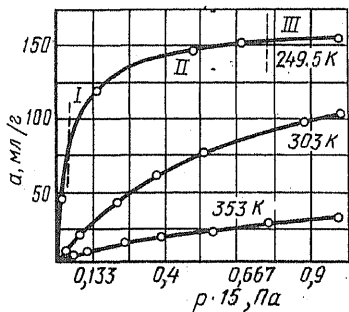


Рис. 118. Изотермы адсорбции аммиака на активном угле по А. А. Титову

Уравнение адсорбции Ленгмюра хорошо описывает процессы адсорбции из газовой среды (предельную адсорбцию — насыщение):

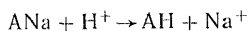
$$a = k \frac{bp}{1 + bp}, \quad (8.7)$$

где k и b — постоянные величины.

Адсорбция из растворов осложняется тем, что сорбируется не только растворенное вещество, но и сам растворитель, занимая участки поверхности.

Назовем две общие закономерности адсорбции: 1) при прочих равных условиях сильнее адсорбируются те газы, которые легче конденсируются в жидкость или обладают более высокой температурой кипения в жидком состоянии; 2) при прочих равных условиях из раствора лучше сорбируются те вещества, которые обладают меньшей растворимостью. На этих положениях основан процесс избирательной адсорбции, который очень часто используется. Например, противогаз сорбирует примеси к воздуху, но мало задерживает воздух, так как температуры кипения O_2 и N_2 очень низкие. Избирательная адсорбция применяется в хроматографии для разделения веществ, адсорбированных из потока газа-носителя или из раствора.

Наряду с нейтральными молекулами из растворов могут сорбироваться ионы, которые приносятся на поверхность адсорбента электрические заряды. Эти заряды исчезают при ионообменном процессе, так как поверхность адсорбента посылает ионы этого же знака в раствор:



где А — адсорбент, в составе которого имеются ионы Na^+ . Заряды могут сохраняться на данной поверхности, могут и нейтрализовать свой потенциал, притягивая ионы противоположного знака из раствора. Это приводит к образованию сложных слоев на поверхности, например, металла, погруженного в электролит (А. Н. Фрумкин, Гюи, Штерн). Обычно в этих случаях положительные ионы сорбируются на поверхностях, имеющих кислотный характер (силикаты), а отрицательные ионы, наоборот, лучше сорбируются на поверхностях, имеющих основной характер (гидроксиды и т. д.)

В настоящее время адсорбция широко применяется в различных отраслях техники: поглощение отдельных компонентов из потока газа; регенерация растворителей, испаряющихся в технологических процессах; извлечение редких металлов и их соединений; очистка воды от ионов и т. д. Кроме того, адсорбция используется как инструмент тонкого исследования составов газов и растворов — хроматография.

8.4. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Дисперсные системы образуются в результате распределения одного вещества в состоянии тонкого дробления (измельчения) — *дисперсоид* — в другом, представляющем собой непрерывную фазу, — *дисперсионная среда*. Дисперсные системы — это дымы, туманы, эмульсии или суспензии, а также коллоидные растворы.

Дисперсные системы являются микрогетерогенными — в них частички дисперсоида можно наблюдать оптическими методами (микроскоп или ультрамикроскоп).

По степени дисперсности, определяемой величиной обратного диаметра частиц ($D=1/d$), дисперсные системы разделяются на *высокодисперсные* — коллоидные растворы (размер частиц до

200,0 нм, или $2 \cdot 10^{-7}$ м, а степень дисперсности 10^7 — 10^9) и *грубо-дисперсные* (размеры частиц $>10^{-7}$ м и степень дисперсности $<10^7$).

Устойчивость дисперсных систем определяется величиной и свойствами удельной поверхности дисперсоида.

При дроблении вещества его поверхность резко возрастает, что может быть показано следующим расчетом. Возьмем 1 см^3 вещества в виде целого куба. Его общая поверхность $S=6 \text{ см}^2$; $D=1/10^{-2}=10^2$. Разделим этот куб на отдельные кубики со стороной, равной 10^{-4} см, и подсчитаем общую поверхность всех кубиков, число которых будет 10^{12} :

$$S = 6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot 10^{12} = 6 \cdot 10^4 \text{ см}^2 = 6 \text{ м}^2; D = 1/10^{-6} = 10^6.$$

Как видим, *чем выше степень дисперсности, тем больше проявляется поверхностная энергия диспергированного вещества.*

Избирательная адсорбция на поверхности частиц дисперсоида полярных молекул или ионов приводит к возникновению электрического потенциала, который не дает возможности частицам слипаться друг с другом при столкновениях и тем самым уменьшать величину поверхности и степень дисперсности. Наличие электрического потенциала на частицах дисперсоида увеличивает устойчивость дисперсных систем. Так, например, отходящие производственные газы, содержащие высокодисперсные частицы твердого тела (дым) или жидкости (туман), можно очистить от них только при помощи электрофильтров, перезаряжая эти частицы в электрическом поле и осаждая их на заземленные сетки (электрофильтры).

Собственное осаждение дисперсных систем возможно только до определенной степени дисперсности, так как скорость осаждения, при прочих равных условиях, зависит от квадрата радиуса частицы.

При очень высокой степени дисперсности (коллоидные растворы) самопроизвольное осаждение вообще не наблюдается, так как ничтожно малые силы земного тяготения, действующие на эти частицы, компенсируются броуновским движением, препятствующим осаждению.

Время, необходимое для самопроизвольного осаждения грубо-дисперсных систем, можно определить по закону Стокса:

$$\omega = \frac{2}{9} r^2 g (\rho_1 - \rho_2) \frac{1}{\eta}, \quad (8.8)$$

где ω — скорость осаждения или всплывания частицы, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$; $2/9$ — коэффициент обтекания для сферы; g — ускорение силы тяжести ($9,81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$); ρ_1, ρ_2 — плотности частицы и среды, $\text{кг}/\text{м}^3$; η — коэффициент вязкости, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; r — радиус частицы, м.

Зависимость скорости или времени осаждения от квадрата радиуса частицы (r) позволяет сепарировать частицы различной крупности. Например, «тридцатиминутный» карборунд — это особо тонкий порошок абразива, оседающий в воде в течение 30 мин. В настоящее время этот метод исследования остался, но терминология изменилась и частицы характеризуются размером.

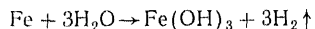
Методы получения дисперсных систем. Все способы получения дисперсных систем сводятся к двум методам — диспергирования и конденсации. Метод диспергирования чаще применяют для получения грубодисперсных систем: коллоидные мельницы, дезинтеграторы.

Высокодисперсные системы, или коллоидные растворы, получают методами конденсации, которые принципиально сводятся к тому, что частицы дисперсоида образуются за счет объединения молекул или атомов в агрегаты, которые могут представлять собой микро- или субмикрорекристаллы или аморфные скопления. Приведем некоторые способы получения коллоидных систем этим методом.

Испарение и конденсация. Если возбудить в воде дуговой электрический разряд между двумя проволоками из Pt, Ag или золота, то пары металла, испарившегося в дуговом разряде, конденсируются в микро- или субмикрорекристаллы, на поверхности которых сорбируются ионы OH^- , создавая отрицательный потенциал частиц и стабилизируя этим самым коллоидный раствор.

Коллоиды получаются полидисперсные. Коллоидный раствор золота окрашен в красный цвет.

При сварке стали под водой в зоне сварки образуется красно-коричневое облако — коллоидный раствор гидроксида железа (III). Железо, испаряющееся в дуге, конденсируется и реагирует с водой:



Мельчайшие частицы гидроксида адсорбируют из воды ионы и образуют коллоидный раствор, мешающий продолжать процесс сварки.

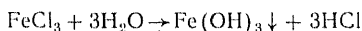
Смена растворителей. Если подобрать растворитель так, чтобы дисперсоид в нем давал истинный раствор, а сам растворитель растворялся в дисперсионной среде, то при добавлении этого раствора в дисперсионную среду можно получить дисперсную систему в результате объединения между собой молекул дисперсоида, выпадающего из раствора. Так можно получать коллоидные растворы высокомолекулярных органических соединений в воде. Подобные растворы применяются при нанесении электроизоляционных слоев методом электрофореза (см. далее).

Используя этот процесс, мы получим полидисперсные системы с диаметром отдельных частиц, измеряющихся в широких пределах.

Грубые частицы суспензий и эмульсий можно выделить путем отстаивания, их массы настолько велики, что броуновское движение не компенсирует для них силу тяжести и они оседают или всплывают в зависимости от их плотности по закону Стокса.

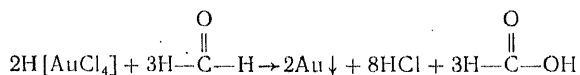
Химические реакции с образованием труднорастворимых веществ в дисперсионной среде. Такими реакциями могут быть процессы гидролиза, окисления — восстановления, выпадения осадков и т. д. Так можно получать высокодисперсные системы, однородные по степени дисперсности ($D = 1/d$).

Примером использования гидролиза может служить получение коллоидного раствора гидроксида железа (III). Если несколько капель раствора FeCl_3 влить в стакан с кипящей водой (бидистиллят), то в стакане распространяется облако красно-коричневого цвета, при размешивании которого весь объем жидкости принимает однородную окраску крепкого чая. В этих условиях обратимый процесс гидролиза сдвинут вправо:



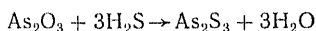
Мельчайшие частички гидроксида железа, обладая огромной и очень активной поверхностью, адсорбируют ионы Fe^{3+} . При этом на частицах образуется положительный потенциал, препятствующий их слипанию. В результате имеем коллоидный раствор (золь) гидроксида железа.

Окислительно-восстановительные реакции можно использовать для получения коллоидного раствора золота. Восстанавливают раствор $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ формалином или глюкозой:



Субмикрочастицы золота адсорбируют ионы OH^- из раствора и образуют коллоидный раствор красного цвета.

Реакцией неполного осаждения хорошо получаются коллоидные растворы сульфидов. Например, в очень разбавленный раствор As_2O_3 медленно пропускают пузырьки H_2S .



Частички As_2S_3 адсорбируют на своей поверхности ионы HS^- и S^{2-} из раствора и получают отрицательный потенциал. В результате образуется коллоидный раствор желтого цвета.

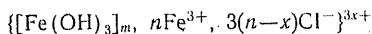
Приготовление коллоидных растворов требует исключительной чистоты и точности, так как малейшее загрязнение может вызвать его разрушение. Коллоидные растворы — очень неустойчивые системы и могут существовать в узких пределах концентраций электролитов, в том числе и тех, из которых они готовятся. Для понижения концентрации электролитов коллоидные растворы подвергают диализу (Грэхем) или электродиализу. Явление диализа заключается в том, что вода и ионы проходят через полупроницаемые перегородки, а коллоидные частицы не пройдут. Ускоряя движение ионов наложенным электрическим полем, снижения концентрации электролита в коллоидном растворе можно достичь довольно быстро.

Коллоидные растворы, подвергнутые диализу, сохраняются довольно долго (годы и десятки лет). Но активность поверхности постепенно утрачивается за счет явлений релаксации (переход более активных участков поверхности в менее активные) и раствор разрушается. Этот процесс называют *старением коллоидных систем*.

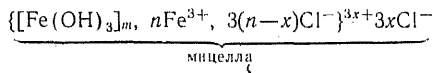
Строение коллоидных растворов. Коллоидный раствор, или золь, представляет собой высокодисперсную систему из отдельных сложных частиц дисперсоида — мицелл — и жидкой дисперсионной среды. Мицеллы дисперсоида неоднородны и имеют сложное строение.

Рассмотрим строение мицеллы на примере образования коллоидного раствора гидроксида железа (III). Коллоидный раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получается в результате быстрого гидролиза FeCl_3 при вливании его раствора в кипящую воду. При этом зарождаются большое число частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которые и служат *ядром коллоидной частицы* $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$.

На поверхности этих агрегатов сорбируются ионы Fe^{3+} , удерживающие около себя частично ионы хлора:



Ядро вместе с адсорбированными ионами называют *частицей*, а вместе с противоионами, нейтрализующими эту частицу, — *мицеллой*:



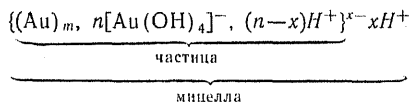
Если в состав мицелл входят молекулы дисперсионной среды, то такие коллоидные растворы называют *лиофильными* (*гидрофильными* в том случае, если дисперсионной средой является вода), и они обладают большей устойчивостью. Если в состав мицелл молекулы дисперсионной среды не входят, то такие коллоидные растворы обладают меньшей устойчивостью и носят название *лиофобных* (*или гидрофобных*).

Рассмотренный выше коллоидный раствор — золь гидроксида железа — обладает устойчивостью потому, что в его частицу входит некоторое количество воды и он находится на границе между лиофобными и лиофильными коллоидами.

Можно повысить устойчивость коллоидного раствора, например серебра, осадив на его частицы тонкие слои желатины, которая является типичным лиофильным или гидрофильным коллоидом (так называемое серебро, по Кольшютеру).

Распределение электрических зарядов в коллоидной частице создает двойной электрический слой, характеризующийся ζ -потенциалом, который для золь гидроксида железа положителен.

Частица коллоидного раствора золота, стабилизированного ионами гидроксида, будет иметь отрицательный потенциал:



Знак потенциала коллоидной частицы можно определить по перемещению слоя коллоидного раствора в электрическом поле.

Если слить вместе коллоидные растворы, частицы которых име-

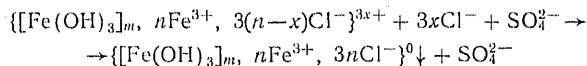
ют различные по знаку потенциалы, то мгновенно происходит их взаимное разрушение — коагуляция.

Вообще можно получить коллоидные растворы одного и того же вещества, но с различными зарядами частиц. Так, например, золь кремниевой кислоты $[\text{SiO}_2]_m$ в зависимости от способа получения имеет положительный или отрицательный заряд частицы. Можно также перезарядить некоторые гидрофильные золи (белки) в зависимости от pH среды.

Коагуляция, седиментация и пептизация коллоидных растворов. Изменение потенциала коллоидной частицы приводит к слипанию частиц между собой, что снижает степень дисперсности и устойчивость коллоидного раствора. Этот процесс называется *коагуляцией*. Если процесс коагуляции незначителен, то коллоидный раствор сохраняется. Так, если окраска золя золота изменяется из красной в фиолетовую, то это указывает, что имеет место процесс коагуляции. Если коагуляция продолжается, то раствор мутнеет и укрупнившиеся хлопья дисперсоида начинают осаждаться. Этот процесс называется *седиментацией*.

Коагуляция и седиментация коллоидных растворов могут быть вызваны длительным нагреванием или изменением концентрации электролита дисперсной среде. При увеличении концентрации ионов в коллоидном растворе внешние ионы мицеллы проникают в частицу и, уменьшая потенциал ее, вызывают процесс коагуляции.

Например, добавление ионов SO_4^{2-} в коллоидный раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$ приводит к его коагуляции:



Если из коллоидного осадка удалить ионы, вызвавшие коагуляцию, то в некоторых случаях (обратимые коллоиды) можно снова получить золь. В рассмотренном примере осаждеи ионов SO_4^{2-} ионами Ba^{2+} с образованием осадка BaSO_4 приведет вновь к образованию коллоидного раствора. Этот процесс называют *пептизацией*.

Осадки после коагуляции могут иметь различный характер. Лиофильные и гидрофильные коллоиды дают желеобразные осадки — *гели*. Так, например, золь кремниевой кислоты дает гель, содержащий большое количество увлеченной воды. Высушивая этот гель, можно получить превосходный адсорбент — силикагель. Однако последние молекулы воды гель кремниевой кислоты отдает при температуре выше 700 К.

Электрические свойства коллоидных растворов. Электрофорез. В электрическом поле коллоидная мицелла подвергается изменению, так как частица должна двигаться в одном направлении, а противоионы — в другом. Этот своеобразный «электролиз» в коллоидных растворах, отделяющий заряженные частицы от противоионов мицелл, называется *электрофорезом*. Исследование электрофореза значительно расширило наши представления о строении коллоидных растворов.

Практически электрофорез используют при осаждении мельчайших частиц на поверхности металлов для создания изолирующих или антикоррозионных слоев. Так наносят изолирующие слои на тончайшие провода для радиоэлектронной аппаратуры и на целые кузова автомашин с целью предохранения их от коррозии.

Оптические свойства коллоидных растворов. В коллоидных растворах мицеллы настолько малы, что в проходящем свете раствор кажется абсолютно прозрачным. Однако в отраженном свете раствор слегка опалесцирует, что можно заметить опытным глазом.

При боковом освещении коллоидного раствора сфокусированным лучом (конус Тиндаля) луч виден так же, как, например, в запыленном помещении видны лучи света, падающие из окон. Явление рассеяния света коллоидными мицеллами позволило построить ультрамикроскоп, в котором рассматриваются частицы, вызывающие рассеивание света. Они видны в поле микроскопа как светящиеся непрерывнодвигающиеся точки (броуновское движение).

Кроме уже указанных применений дисперсных систем в технологии машиностроения широко используются эмульсии и суспензии. Так, при механической обработке металлов употребляются смазывающие и охлаждающие жидкости (СОЖ), т. е. жидкости, охлаждающие зону резания и уменьшающие трения стружки, сходящей по резцу. Такими жидкостями являются эмульсии из масла (фрезол) в воде, стабилизированные ионами OH^- .

Эмульсии щелочного характера не вызывают коррозии станков и инструментов. Суспензии абразивных материалов в жидкостях или в виде паст применяются для доводки поверхностей изделий.

Гели кремниевой кислоты широко применяются в сварочной и литейной технологии для производства электродных покрытий, керамических флюсов и литейных форм различного типа и назначения. Силикагель и алюмогель, обезвоженные при высокой температуре, служат для осушки газов или для поглощения паров из потока воздуха.

Вопросы и задачи

1. Нужно ли учитывать поверхностную энергию для NaCl при степени дисперсности $D=10^8 \text{ м}^{-1}$ в термодинамических расчетах (с. 209): $M_{\text{NaCl}}=58,5 \text{ кг/моль}$; $\rho=2,165 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $\sigma=0,1138 \text{ Дж/м}^2$.

Ответ. 1843 кДж/моль; необходимо.

2. Определите работу адгезии воды на тефлоне ($\theta=108^\circ$) и на поверхности найлона ($\theta=70^\circ$). Поверхностное натяжение воды $72,7 \cdot 10 \text{ Дж/м}^2$.

Ответ. На тефлоне $50,16 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$; на найлоне $97,56 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

3. Как понизить поверхностную энергию на границе раздела жидкость — газ?

4. При каком значении угла смачивания работа адгезии будет равна работе когезии?

5. Что произойдет с коллоидным раствором, если из него диализом удалить почти весь электролит?

Глава девятая

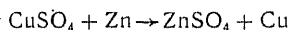
ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ И ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МАШИНОСТРОЕНИИ

Электрохимические процессы — большая область физико-химических явлений, из которых наиболее интересны и важны: возникновение разности потенциалов и получение электрической энергии за счет химической реакции (химические источники тока — ХИТ) и возникновение химических реакций за счет затраты электрической энергии (электролиз). Оба эти процесса, имеющие общую природу, нашли широкое применение в современной технике. Химические источники тока (гальванические элементы, аккумуляторы) используются как автономные и малогабаритные источники энергии для транспортных двигателей и машин, радиотехнических устройств и приборов управления. С помощью электролиза мы получаем различные металлы (Al; Cu; Ni и т. д.), обрабатываем поверхности металлических изделий, режем и полируем металл, а также создаем изделия нужной конфигурации (электрохимическая размерная обработка и гальванопластика). Электрохимические процессы не всегда служат на пользу человеческому обществу, иногда они приносят большой вред, вызывая процессы коррозии, ведущие к разрушению металлических конструкций и изделий. Чтобы умело бороться с нежелательными явлениями их тоже надо изучать и уметь регулировать.

9.1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Любая химическая реакция, идущая с выделением энергии, может служить источником электрической энергии, но непосредственно в электрическую энергию можно преобразовать только энергию, выделяющуюся в результате окислительно-восстановительных реакций, связанных с изменением степени окисления атомов, участвующих в процессе.

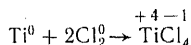
Например, если в раствор сульфата меди погрузить пластину цинка, то цинк будет переходить в раствор $ZnSO_4$, а медь будет выделяться в свободном виде:



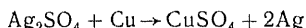
Реакция возможна и идет самопроизвольно, так как $\Delta G < 0$. В этой реакции восстановителем будет Zn, который отдает свои электроны меди и повышает свою степень окисления ($0 \rightarrow +2$). Окислителем будет ион меди, который принимает электроны от

цинка и переходит в свободный атом, понижая степень окисления (+2→0).

Восстановителями называют вещества (атомы, ионы), отдающие электроны и повышающие свою степень окисления. При этом могут образовываться положительные ионы или возникать ковалентно-полярные связи; и в этом, и в другом случае степень окисления будет повышаться. Например:



В молекуле тетрахлорида титана титан является центром положительного заряда, но не ионом, так как TiCl_4 — легколетучая жидкость, неполярная и не проводящая электрический ток — ионные связи отсутствуют. Все металлы в свободном состоянии — восстановители, но обладающие различной активностью. Примером является медь, ион которой в рассмотренной ранее реакции выступил в роли окислителя, но свободная медь, погруженная в раствор Ag_2SO_4 , будет являться восстановителем и выделять серебро в свободном виде:



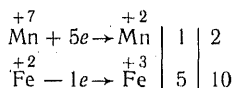
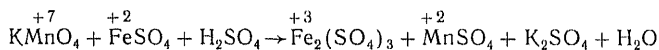
Восстановителями могут быть атомы металлов и неметаллов, входящие в состав различных соединений, в низших степенях окисления (Na_2SO_3 ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, FeCl_2 , MnCl_2 , CrCl_2 и т. д.), а также органические соединения.

Окислителями называют вещества (атомы, ионы), принимающие электроны и понижающие свою степень окисления.

Окислителями являются свободные неметаллы с высокой электроотрицательностью (галогены, кислород, сера и т. д.), а также различные соединения, в которых имеются атомы неметаллов и металлов в высших степенях окисления (KClO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. д.).

Условием для окислительно-восстановительных реакций является равенство числа отданных и принятых электронов в процессе реакции. Это является дополнительным условием при расчете коэффициентов уравнений химических реакций (гл. 1, с. 16), но, кроме того, появляется возможность расчета коэффициентов уравнения реакции на основе электронного баланса.

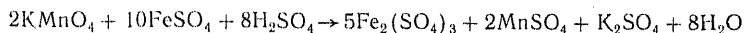
Например, чтобы найти коэффициенты для уравнения реакции



составляем электронный баланс, учитывая, что коэффициент у ионов Fe^{3+} должен быть четным.

Определив коэффициенты ($\text{Mn} — 2$ и $\text{Fe} — 10$) окислителя и восстановителя, можно легко найти коэффициенты для других

исходных (H_2SO_4) и конечных продуктов реакции, атомы в которых не изменяли своей степени окисления:



Такие же коэффициенты уравнения получаются при решении системы линейных уравнений, составленных на основании закона сохранения.

Свойства элементарных частиц (атомов и ионов) как окислителей, так и восстановителей существенно изменяются для одного и того же химического элемента в зависимости от степени окисления и соответствующей структуры электронных подуровней (орбиталей).

В качестве примера рассмотрены возможные состояния хлора и их роль в окислительно-восстановительных процессах — табл. 9.1. Как видно из данных таблицы, ион Cl^- может быть только восстановителем, а все остальные состояния атома хлора, свободного и в различных своих кислородных соединениях, являются окислителями, причем по мере повышения степени окисления активность их как окислителей возрастает.

Для непосредственного перехода энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую необходимо разделить процесс приема и отдачи электронов, с тем чтобы электроны проходили по проводнику под действием разности потенциалов, создаваемой за счет химической реакции.

9.2. ЭНЕРГЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ И СОЗДАНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ (ЭДС)

В общем случае изменение энергии в химической реакции, а также возможность ее развития в том или ином направлении определяется изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_f = -\Delta \mathcal{E}^0 nF, \quad (9.1)$$

где $\Delta \mathcal{E}^0$ — стандартная разность потенциалов, которая в равновесном процессе (сила тока $I=0$) является максимальной и называется электродвижущей силой элемента; n — число электронов, передаваемых в процессе окислительно-восстановительной реакции; F — постоянная Фарадея.

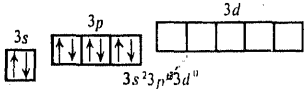
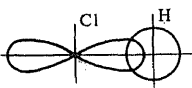
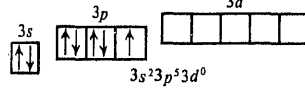
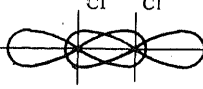
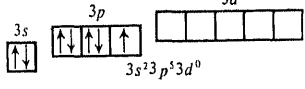
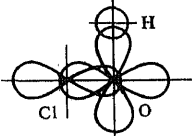
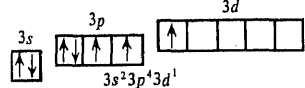
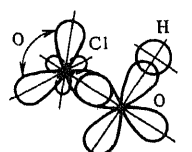
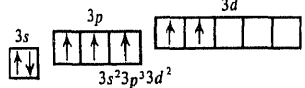
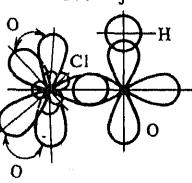
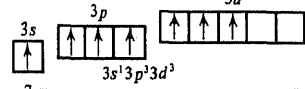
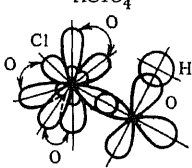
Из уравнения (9.1) можно найти стандартную разность потенциалов, или ЭДС:

$$\Delta \mathcal{E}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{nF}. \quad (9.2)$$

Отсюда можно сделать вывод о том, что *любой самопроизвольно развивающийся окислительно-восстановительный процесс ($\Delta G < 0$) может быть источником электрической энергии (химический источник тока — ХИТ)*.

Однако это требует создания прибора или установки, в которых зоны отдачи и приема электронов были бы между собой разделены.

Таблица 9.1. Различные степени окисления атома хлора на примере водородных и кислородных соединений

Состояние атома	Распределение электронов по подуровням	Атомные орбитали и формы молекул соединений (схемы*)	Степени окисления и характер полученных соединений
Cl^{-}	 <p>$3s^2 3p^6 3d^0$ 1 ковалентная полярная связь</p>	<p>HCl</p> 	Степень окисления -1 ; восстановитель, в водных растворах окислителем является только ион H^+
Cl^0	 <p>$3s^2 3p^5 3d^0$ 1 ковалентная неполярная связь</p>	<p>Cl_2</p> 	Степень окисления 0 ; окислитель
Cl^+	 <p>$3s^1 3p^4 3d^0$ 1 ковалентная полярная связь</p>	<p>HClO</p> 	Степень окисления $+1$; окислитель, но может быть восстановителем в зависимости от условий
Cl^{3+}	 <p>$3s^1 3p^3 3d^1$ 3 ковалентные полярные связи</p>	<p>HClO_2</p> 	Степень окисления $+3$; окислитель, но может быть восстановителем в определенных условиях
Cl^{5+}	 <p>$3s^1 3p^2 3d^2$ 5 ковалентных полярных связей</p>	<p>HClO_3</p> 	Степень окисления $+5$; окислитель, может диспропорционировать (-1 , $+7$)
Cl^{7+}	 <p>$3s^1 3p^1 3d^3$ 7 ковалентных полярных связей</p>	<p>HClO_4</p> 	Степень окисления $+7$; окислитель

* Атомные орбитали, которые не принимают участия в образовании связей, не показаны.

В простейшем случае это два отдельных электрода, включенных в общую электрическую систему из электролитного проводника и металлического проводника (внешнее сопротивление), причем проводником может быть водный раствор, расплав ионных кристаллов и даже твердый электролит. Если этого не сделать, то изменение энергии Гиббса химической реакции будет выделяться в виде тепловой энергии, так как процесс будет хаотическим (тепловое движение), а не направленным.

Оценим величину ЭДС медно-цинкового элемента, используя стандартные разности энтальпий и энтропий. Для уравнения реакции $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ берем табличные значения термодинамических функций ($T = 298 \text{ K}$):

Вещество	$\text{CuSO}_4, \text{ крист}$	$\text{Cu}_{\text{крист}}$	$\text{ZnSO}_4, \text{ крист}$	$\text{Zn}_{\text{крист}}$
ΔH° , кДж/моль	-771,1	0	-978,2	0
S° , Дж/(моль · К)	113,3	33,3	124,6	41,59

Рассчитываем стандартную разность потенциалов:

$$\Delta \mathcal{E}^\circ = - \frac{+771\,100 - 978\,200 - 298(-113,3 - 41,59 + 124,6 + 33,3)}{2 \cdot 96\,500} = 1,08 \text{ В.}$$

Полученное значение очень близко к экспериментально определенной ЭДС $\Delta \mathcal{E}^\circ = 1,1 \text{ В}$, хотя мы и не учитывали изменение энтальпий и энтропий при растворении. (В данном случае соли CuSO_4 и ZnSO_4 имеют почти одинаковое строение, а это уменьшает ошибку.)

Если для какой-либо окислительно-восстановительной реакции $\Delta G^\circ > 0$, то ЭДС $\Delta \mathcal{E}^\circ < 0$, это означает, что реакция самопроизвольно развиваться не может, но если приложить к системе внешнюю разность потенциалов по абсолютной величине равную или большую $\Delta \mathcal{E}^\circ$, то реакция пойдет, так как изменение энергии Гиббса ΔG° будет компенсировано затратой внешней электрической энергии — электролиз.

Электролиз — окислительно-восстановительный процесс, идущий при затрате внешней электрической энергии.

Термодинамические функции и, в частности, ΔG° позволяют нам рассчитывать с определенной степенью точности $\Delta \mathcal{E}^\circ$ или ЭДС для окислительно-восстановительных процессов, являющихся источниками электрической энергии. Однако отдельные потенциалы электродов они определить не могут, так как ЭДС представляет собой разность потенциалов. Например, в рассмотренном расчете медно-цинкового элемента

$$\Delta \mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}_{\text{Cu}}^\circ - \mathcal{E}_{\text{Zn}}^\circ, \quad (9.3)$$

где $\mathcal{E}_{\text{Cu}}^\circ$ — стандартный потенциал меди; $\mathcal{E}_{\text{Zn}}^\circ$ — стандартный потенциал цинка.

9.3. ВОЗНИКНОВЕНИЕ СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ — ЭЛЕКТРОЛИТ

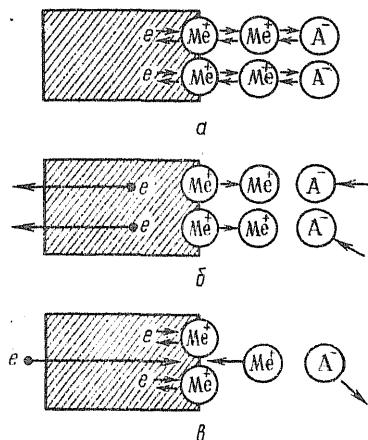


Рис. 119. Процесс перехода иона из металла в раствор:
а — равновесие; б — растворение; в — осаждение

На границе раздела металл — электролит всегда происходит распределение электрических зарядов в виде двойного электрического слоя.

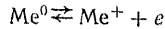
В металле положительно заряженным слоем является поверхность металла, созданная положительно заряженными остовами* атомов, образующими кристаллическую решетку, а отрицательно заряженным слоем будут электроны проводимости, ориентированные около границы раздела (рис. 119, а). Со стороны электролита около поверхности

металла тоже будет создаваться слой из адсорбированных молекул воды и отрицательных ионов. В этом слое плотность заряда постепенно понижается, что сопровождается падением ξ -потенциала в слое. Для безводных электролитов (расплавленные соли) этот слой будет состоять из отрицательных ионов, которые связывают положительные ионы металла, выходящие из поверхности металла при его растворении.

Остовы атомов, образуя свободные ионы, могут покинуть металл, если им сообщить дополнительную энергию — работу выхода. Однако работа выхода для ионов металлов очень велика (десятки электронвольт), но переход остова атома в состояние положительного иона облегчается тем, что часть электронов может уйти из металла и тем самым уменьшить работу выхода (рис. 119, б). Переход в электролит иона металла сопровождается значительным ростом энтропии вследствие снижения концентрации и разупорядочивания системы независимо от природы электролита (раствор или расплав). Если электроны, наоборот, будут подводиться в металл, то ионы металла из электролита будут переходить в состояние остова атома и, выделяясь на поверхности металла, будут достраивать его кристаллическую решетку (рис. 119, в). Условие нейтральности электролита обуславливает перемещение анионов в соответствии с появлением положительно заряженных ионов металла или с их исчезновением (осаждение на поверхность).

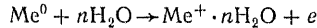
Переход металла в состояние иона — процесс окисления:

* «Остов атома» — его ядро со всеми законченными электронными уровнями. Электроны внешнего энергетического уровня могут переходить в состояние электронов проводимости. Обмен электронами придает остову атома положительный потенциал, хотя в то же время он отличается от иона.



а обратный процесс — восстановление.

Таким образом, рис. 119, а, б, в схематически показывает все случаи взаимодействия металла с электролитом, включая и равновесное состояние. Если электролит водный, то на процесс растворения металла будет оказывать влияние гидратация ионов, зависящая от концентрации электролита:



но влияние этого фактора относительно невелико.

Рассмотрим энергетику процесса растворения металла: ионы металла, имеющие положительный заряд, проникают в раствор электролита и совершают работу, перемещаясь в поле отрицательного потенциала границы раздела:

$$A = -\mathcal{E}nF, \quad (9.4)$$

где \mathcal{E} — потенциал металлической поверхности; n — заряд иона; F — постоянная Фарадея. Эта работа будет компенсирована работой изотермического расширения ионов от большей концентрации на поверхности раздела к меньшей концентрации в растворе. Эти процессы приведены в схеме на рис. 120, на котором концентрация ионов на поверхности обозначена c_0 , а в объеме раствора c

$$A = RT \ln \frac{c_0}{c}. \quad (9.5)$$

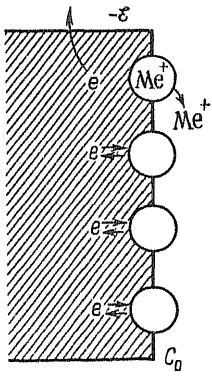


Рис. 120. Схема для расчета потенциала растворения

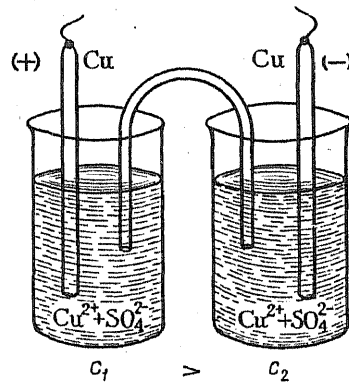


Рис. 121. Схема гальванического концентрационного элемента

Приравниваем значения этих работ и определяем величину потенциала растворяющегося металла:

$$\mathcal{E} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{c_0}, \quad (9.6)$$

где \mathcal{E} — потенциал растворения (отрицательный, $c < c_0$); R — газовая постоянная, Дж/(моль · К); T — абсолютная температура, К; n — заряд иона; F — постоянная Фарадея, Кл/моль; c — концент-

рация свободных ионов в растворе; c_0 — концентрация ионов в поверхностном слое.

Уравнение (9.6), полученное впервые В. Нернстом, не позволяет вычислить потенциал электрода \mathcal{E} , так как поверхностная концентрация c_0 не может быть определена ни теоретически, ни экспериментально. Однако уравнение устанавливает функциональные связи: $\mathcal{E} = f(T)$; $\mathcal{E} = f_1(c)$ и позволяет построить гальванический элемент, разность потенциалов которого будет возникать (при $T = \text{const}$) за счет разности концентрации растворов одного и того же электролита, в которые погружаются два электрода из одного и того же металла. Схема концентрационного гальванического элемента приведена на рис. 121.

Следует обратить внимание на то, что электролитная цепь в гальваническом элементе всегда должна быть замкнута. Это достигается с помощью изогнутой стеклянной трубки, которая заполнена гелем агар-агара или желатины, приготовленном в растворе KCl. Этот столбик проницаем для ионов, движущихся в электрическом поле.

Определим разность потенциалов такого концентрационного элемента. Положительный знак будет на электроде, погруженном в более концентрированный раствор (в данном случае Cu), так как для выхода в раствор большей концентрации ионы меди будут затрачивать большую работу:

$$(c_1 > c_2) \quad \Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_0} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_0}$$

или

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2}. \quad (9.7)$$

В уравнении (9.7) поверхностные концентрации c_0 исключены, так как металл электродов одинаковый.

Определим потенциал \mathcal{E}_1 :

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2}. \quad (9.8)$$

Если принять концентрацию $c_2 = 1$, то потенциал $\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}^0$ будет стандартным (нормальным), а уравнение примет вид

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c = \mathcal{E}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c \quad (9.9)$$

(при $T = 298 \text{ K}$).

Стандартным или нормальным потенциалом называется потенциал растворения металла, погруженного в раствор собственного иона с концентрацией (или активностью), равной единице (моль/л), измеренный по сравнению с нормальным водородным электродом, потенциал которого условно принимаем равным нулю.

Такое сравнение вызвано тем, что, как известно, потенциал вообще измерить нельзя: можно измерить только разность потенциалов с каким-либо электродом сравнения, потенциал которого принимают на нуль отсчета.

В электрохимии за нуль принимают потенциал водородного электрода (рис. 122). Он состоит из стеклянного сосуда, заполненного 2н. раствором H_2SO_4 , коэффициент активности которой $f=0,5$, а активность $a=1$. В этот раствор вводят электрод из платины, покрытый платиновой чернью для увеличения активности поверхности. В сосуд снизу пропускают поток чистого водорода; он адсорбируется на платине, частично при этом диссоциируя, и создает скачок потенциала $PtH_2|H^+$. Вместе с этим электродом включаем любой другой электрод и определяем разность потенциалов компенсационным путем, так чтобы сила тока в образовавшемся гальваническом элементе была равна нулю ($I=0$). В этом случае разность потенциалов максимальна и равна электродвижущей силе (ЭДС), а гальванический элемент находится в обратимом равновесии.

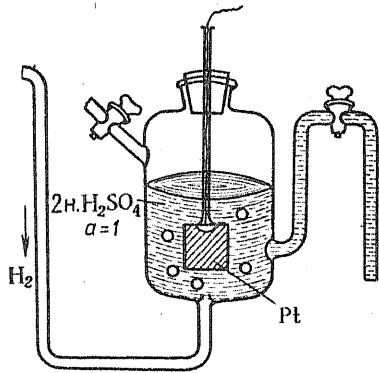


Рис. 122. Нормальный водородный электрод (схема)

Схема установки для определения потенциала растворения металла по сравнению с водородным электродом компенсационным методом приведена на рис. 123, где W — элемент Вестона с электродвижущей силой 1,083 В, почти не зависящей от температуры. Элемент Вестона включается на сопротивление AB (с линейным законом изменения сопротивления), исследуемый элемент включается на это же сопротивление через скользящий контакт C . Если падение внешнего потенциала от элемента Вестона на участке AC равно ЭДС элемента, то гальванометр (G) покажет отсутствие тока. Отсюда легко найти ЭДС испытуемого элемента ($\Delta \mathcal{E}_x^0$)

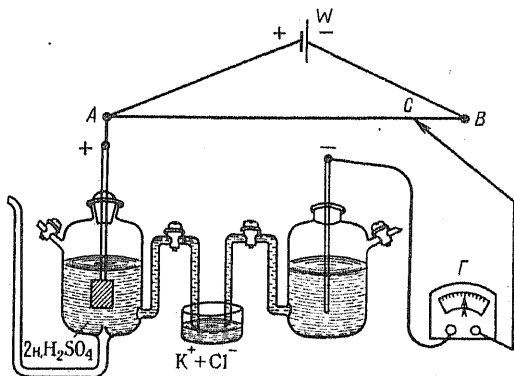


Рис. 123. Установка для определения потенциала растворения

$$\Delta \mathcal{E}_x^0 = \mathcal{E}_H^0 - \mathcal{E}_x^0 = \mathcal{E}_W \frac{AC}{AB};$$

откуда $\mathcal{E}_x^0 = -\Delta \mathcal{E}_x^0$, так как $\mathcal{E}_H^0 = 0$. Определив стандартные или нормальные потенциалы металлов относительно водородного электрода, мы можем эти металлы расположить по их активности в ряд напряжений.

Стандартный потенциал растворения является объективной мерой химической активности данного металла.

Расположение металлов в ряду напряжений совпадает с рядом металлов, который получил еще Н. Н. Бекетов (1865) на основании опытов по взаимному вытеснению металлов.

Для металлов, растворяющихся в электролите, представляющем собой расплав соли или жидкий раствор расплавленных солей, берут другой электрод сравнения для определения стандартных потенциалов, а именно, натриевый электрод или оловянно-натриевый, который способен работать при высоких температурах. Характерно, что несмотря на различные потенциалы растворения в водных растворах или в расплавленных галидах, распределение металлов в ряду напряжений сохраняется. Некоторые данные по потенциалам растворения в водных электролитах и в расплаве хлоридов приведены в табл. 9.2.

Таблица 9.2. Стандартные электродные потенциалы \mathcal{E}^0 некоторых металлов в растворах и расплавах хлоридов*

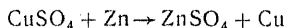
Металл	Электродный процесс	\mathcal{E}^0 , В	
		в растворе ($a = 1$)	в расплаве хлоридов
Li	$\text{Li} - e \rightarrow \text{Li}^+$	-3,02	-0,28
K	$\text{K} - e \rightarrow \text{K}^+$	-2,92	-0,15
Ba	$\text{Ba} - 2e \rightarrow \text{Ba}^{2+}$	-2,92	-0,10
Ca	$\text{Ca} - 2e \rightarrow \text{Ca}^{2+}$	-2,84	-0,03
Na	$\text{Na} - e \rightarrow \text{Na}^+$	-2,713	0,00
Mg	$\text{Mg} - 2e \rightarrow \text{Mg}^{2+}$	-2,38	+0,66
Al	$\text{Al} - 3e \rightarrow \text{Al}^{3+}$	-1,66	+1,36
Mn	$\text{Mn} - 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	-1,05	+1,33
Zn	$\text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	-0,763	+1,62
Fe	$\text{Fe} - 2e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,44	—
H	$\text{H} - e \rightarrow \text{H}^+$	0,00	—
Cu	$\text{Cu} - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	+0,34	+2,28
Cu	$\text{Cu} - e \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,522	—

* Более полный ряд напряжений для водных растворов см. в справочной литературе.

Обычно для создания гальванического элемента берут два разных металла, расположенных далеко друг от друга в ряду напряжений (табл. 9.2), чтобы получить возможно большую ЭДС. Однако при конструировании реальных химических источников тока металлы очень высокой химической активности (Li, K, Na, Ca) использовать нельзя, так как они будут реагировать с водой и другими компонентами окружающей среды и расходоваться непроизводительно.

Работа гальванического элемента заключается в том, что более активный металл, растворяясь, переходит в ионное состояние, отдавая свои электроны менее активному металлу, который в ре-

зультате этого будет переходить из состояния иона в остов атома и будет наращивать кристаллическую решетку электрода. Схема работы медно-цинкового элемента (элемент Даниэля-Якоби) представлена на рис. 124. Уравнение реакции можно записать в виде полного уравнения:



или в виде электронной схемы:

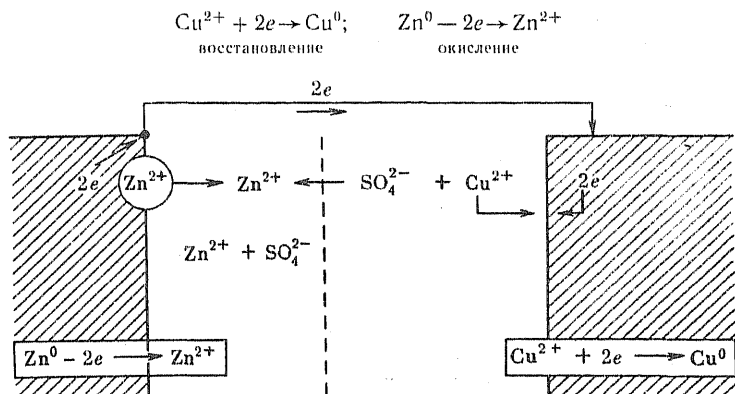


Рис. 124. Схема работы гальванического элемента

Ионы цинка с поверхности цинковой пластинки уходят в раствор, притягивая к себе анионы SO_4^{2-} , а электроны с цинкового электрода переходят на ионы меди ($\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$), которые и осаждаются на медном электроде. Поэтому работа гальванического элемента возможна при замыкании не только металлической, но и электролитной цепи для перемещения ионов (рис. 125).

Работа любого гальванического элемента будет определяться разностью потенциалов (ЭДС) и величиной прошедшего электрического заряда. Определим работу медно-цинкового элемента, полагая, что в раствор перешел 1 моль цинка или выделился на медном электроде 1 моль меди, что эквивалентно. Считаем, что активности растворов электролитов равны единице и что элемент работает обратимо ($I=0$).

Определяем ЭДС, подставляя значения стандартных электродных потенциалов из табл. 9.2:

$$\text{ЭДС} = \mathcal{E}_{\text{Cu}}^0 - \mathcal{E}_{\text{Zn}}^0 = +0,34 - (-0,763) = 1,103\text{В.}$$

Если бы активности в растворах не были равны единице, то пришлось бы использовать уравнение (9.9):

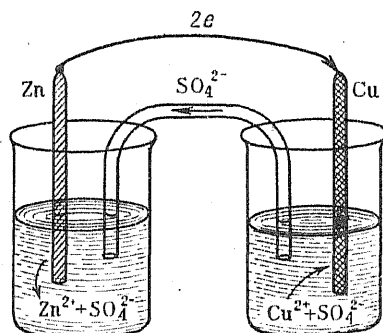


Рис. 125. Гальванический элемент Даниэля (медно-цинковый)

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{nF} \ln ca,$$

где a — активность ионов в растворе; c — общая концентрация; α — кажущаяся степень диссоциации.

В общем виде ЭДС гальванического элемента

$$\Delta \mathcal{E}^0 = \mathcal{E}_1^0 - \mathcal{E}_2^0 + 0,059 \left(\frac{1}{n_1} \lg c_1 \alpha_1 - \frac{1}{n_2} \lg c_2 \alpha_2 \right). \quad (9.10)$$

Определим величину перенесенного заряда 1 моль растворяющегося или выделяющегося металла

$$q = nF = 2 \cdot 96\,500 = 193\,000 \text{ Кл.}$$

Отсюда работа гальванического элемента равна

$$A = \Delta \mathcal{E}^0 nF = 1,103 \cdot 193\,000 = 214\,230 \text{ Дж.}$$

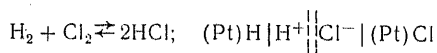
Как это было показано ранее (с. 227), работа обратимого гальванического элемента соответствует изменению энергии Гиббса для данной окислительно-восстановительной реакции.

9.4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Мы рассмотрели частный случай возникновения разности потенциалов за счет окислительно-восстановительного процесса вытеснения одного металла другим, но вообще любая реакция, идущая с изменением степеней окисления, может служить источником электрической энергии. Чтобы получить электрический ток, т. е. заставить электроны двигаться по проводнику, нужно упорядочить хаотический обмен связями и электронами. Обычно для этой цели используют инертные электроды, не посылающие свои электроны в раствор, а именно Pt, C_{графит}. Так это и было сделано в нормальном водородном электроде (см. рис. 122): поверхность губчатой платины насыщали водородом, который, частично диссоциируясь на атомы, давал скачок потенциала с раствором ионов H⁺ (H₃O⁺).

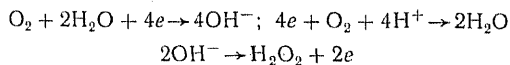
Если в такой же электрод подавать вместо водорода хлор, то то же самое будет происходить с хлором и он будет давать скачок потенциала с ионами Cl⁻, находящимися в растворе: (Pt)Cl|Cl⁻.

Составим электрическую цепь из двух таких электродов (рис. 126) и получим гальванический элемент, работающий за счет химической реакции:



Разность потенциалов такого гальванического элемента довольно велика и составляет 1,36 В, а так как потенциал нормального водородного электрода равен 0, то стандартный потенциал хлора будет равен 1,36 В. Зависимость от концентрации и температуры сохраняется и для этих электродов, но появляется новый фактор —

давление газа. Если хлор заменить кислородом, получим водородно-кислородный гальванический элемент, но в этом случае $\Delta\mathcal{E}$ не будет постоянной величиной, так как молекула кислорода вызывает в зависимости от условий окислительно-восстановительные процессы различного типа:



а каждый процесс имеет свою разность потенциалов.

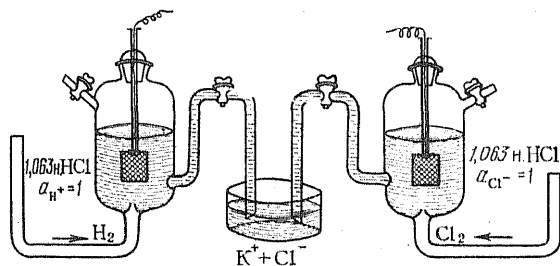
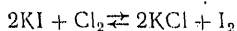


Рис. 126. Водородно-хлорный элемент

Кроме газовых окислительно-восстановительных (Red—Oxy) элементов существует огромное количество элементов и другого типа, которые находят применение в технике. В качестве примера рассмотрим гальванический элемент, работающий за счет реакции



Процесс осуществляется следующим образом. Возьмем сосуд, разделенный на две части полупроницаемой перегородкой, пропускающей ионы (рис. 127). В одну его часть нальем раствор KI, в другую KCl и погрузим платиновые электроды. Затем к электроду, погруженному в раствор KCl, подведем трубку с газообразным хлором. Стрелка гальванометра, включенного в цепь, сейчас же отклоняется, а около электрода, погруженного в раствор KI, появляется коричневое облако свободного иода I_2 . Стандартная разность потенциалов этого элемента составляет 1В.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых реакций приведены в табл. 9.3.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы характеризуют силу или активность окислителей и восстановителей в химических реакциях.

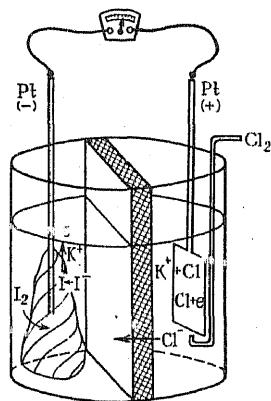
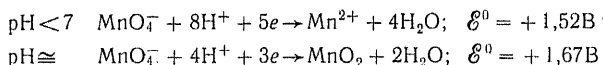


Рис. 127. Гальванический элемент, работающий за счет реакции вытеснения ионов иода хлором

Таблица 9.3. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых реакций

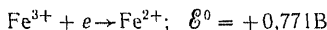
Электродный процесс	\mathcal{E}^0 , В	Электродный процесс	\mathcal{E}^0 , В
$\text{Mn} + 2\text{OH}^- - 2e \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$	-1,47	$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{Ni} + 2\text{OH}^- - 2e \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$	-0,66	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow$ $\rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,28
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- - e \rightarrow$ $\rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_3$	-0,40	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- \rightarrow$ $\rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,34
$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2e \rightarrow \text{PbSO}_4$	-0,355	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,36
$\text{Sn} - 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	-0,136	$1/2\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}^-$	+ 1,358
$\text{AgBr} + e \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Br}^-$	+ 0,073	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow$ $\rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,456
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow$ $\rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,52
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	+ 0,49	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow$ $\rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,67

Оксидители и восстановители в зависимости от условий, в которых протекает химическая реакция, могут менять свои потенциалы или активность. Так, например, очень сильный окислитель перманганат калия KMnO_4 будет изменять свою активность в зависимости от pH (см. табл. 9.3):

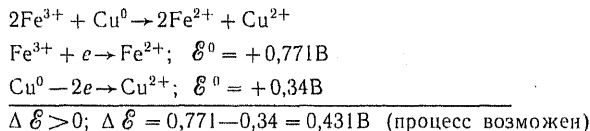


В резко щелочной среде KMnO_4 переходит в K_2MnO_4 , вообще проявляя степень окисления +6. Окислительно-восстановительная активность изменяется также в зависимости от комплексообразования и строения комплексных ионов.

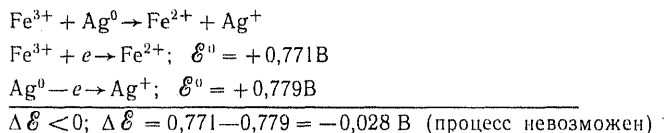
Довольно сильным окислителем является ион железа (III):



Раствором галида железа (III) можно окислять («травить») все активные металлы и даже медь:



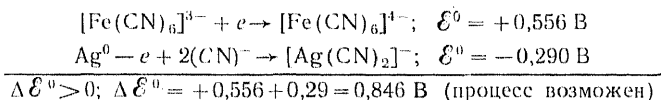
Однако серебро Fe^{3+} окислять не может:



Но если среда содержит избыток ионов $(\text{CN})^-$ и ион железа (III) находится в виде комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, то он может окислять свободное серебро, так как в присутствии ионов $(\text{CN})^-$ его активность значительно возрастает в связи с образованием ионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Рассмотрим процесс окисления свободного серебра раствором красной кровяной соли (ослабитель для негативного фотоматериала по Фармеру):



Из таблицы справочной литературы находим значения электродных потенциалов:



Окислительно-восстановительные цепи широко используются для создания химических источников тока как элементов, так и аккумуляторов, так как при их использовании можно получить значительные разности потенциалов. Очень большое значение они имеют при «травлении» металлов, т. е. в процессах частичного растворения поверхности металла или для создания ее рельефа. В этом случае реакции с кислотами или их смесями применять можно не всегда, так как газообразные продукты реакции (H_2 , NO , NO_2) могут исказить обработанную поверхность металла, задерживаясь на ней и экранируя отдельные участки ее.

9.5. ОБРАТИМЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Обратимые гальванические элементы, ЭДС которых точно определяется компенсационным путем, используются главным образом в лабораторной практике и служат для измерения активных концентраций растворов, потенциалов металлов и сплавов в зависимости от их состояния и т. д. Очень широко применяются цепи с водородным электродом для определения активной концентрации ионов водорода в различных растворах и средах.

Для определения активной концентрации ионов водорода (или рН) составляем цепь из стандартного водородного электрода (см. рис. 122) и «неизвестного» водородного электрода, электролитом в котором служит исследуемая жидкость. Насыщаем электроды током чистого водорода и производим определение ЭДС, как это было описано на рис. 123:

$$\text{ЭДС} = \mathcal{E}_\text{H}^0 - \mathcal{E}^{(x)}_\text{H}, \quad (9.11)$$

где $\mathcal{E}_\text{H}^{(x)}$ — потенциал водорода в исследуемой жидкости. Зависимость потенциала от концентрации выражается уравнением (9.9) и, подставляя значение $\mathcal{E}_\text{H}^{(x)} = \mathcal{E}_\text{H}^0 + 0,059 \lg a_\text{H} = \mathcal{E}_\text{H}^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+]$ в уравнение (9.11), получаем

$$\text{ЭДС} = \mathcal{E}_{\text{H}^+}^0 - \mathcal{E}_{\text{H}_2}^0 - 0,059 \lg [\text{H}^+] = -0,059 \lg [\text{H}^+].$$

Отсюда определяем значение $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$:

$$\text{pH} = \frac{\text{ЭДС}}{0,059}. \quad (9.12)$$

При отлаженной установке измерение pH требует 2—3 мин для насыщения раствора водородом. Стандартный водородный электрод можно заменить каким-либо стандартным электродом (каломельным электродом), потенциал которого легко учесть.

Пример 1. Определите pH и активную концентрацию иона водорода, если ЭДС водородного элемента равна 0,145 В:

$$\text{pH} = \frac{\text{ЭДС}}{0,059} = \frac{0,145}{0,059} = 2,5;$$

$$\lg [\text{H}^+] = -2,5 = \bar{3},5; [\text{H}^+] = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ (сильно кислый раствор).}$$

Пример 2. Определите ЭДС водородного элемента, если испытуемой жидкостью является чистая вода ($\text{pH} 7$):

$$\text{ЭДС} = 0,059 \text{ pH} = 0,406 \text{ В.}$$

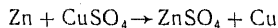
При определении произведения растворимости труднорастворимых солей применяется аналогичный метод, основанный на определении потенциалов, — потенциометрия. Потенциометрия находит широкое применение в аналитической химии, биохимии и изучении коррозионных процессов.

9.6. ЭЛЕКТРОЛИЗ

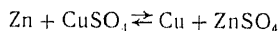
Электролиз и работа гальванического элемента — по существу один и тот же обратимый процесс, направление которого изменяется под действием внешнего потенциала.

Выше было рассмотрено поведение металла на границе с электролитом в том случае, если электроны приходят в металл или уходят из него, причем процессы были противоположного направления: металл или растворялся (анод), или выделялся из раствора (катод).

Представим себе элемент Даниэля—Якоби (рис. 128), работающий за счет растворения цинка ($\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$) и выделения меди ($\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$):

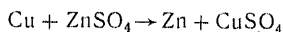


Начнем вращать двигатель, затрачивая на это энергию, и он начнет работать как генератор постоянного тока. При достаточном числе оборотов напряжение на зажимах возрастет и сделается равным ЭДС гальванического элемента, который перейдет в обратимое состояние:



Ток в гальваническом элементе равен нулю.

При увеличении числа оборотов генератора напряжение на зажимах делается больше ЭДС элемента и по нему пройдет электрический ток уже в обратном направлении и начнется электролиз:



В результате цинк будет выделяться из раствора (катод), а медь будет переходить в раствор (анод).

Таким образом, электролиз может происходить не при любой разности потенциалов, а при вполне определенной, называемой потенциалом разложения.

Потенциал разложения — это минимально необходимая разность потенциалов, при которой начинается электролиз данного соединения. Потенциал разложения также связан с термодинамическими функциями, так как разложить вещество можно, только затратив такое же количество энергии, которое выделилось при его образовании. Поэтому при помощи электролиза из совместного раствора можно выделять какой-либо один ион, обладающий в данных условиях наименьшим потенциалом разложения.

Рассмотрим это на примере получения алюминия электролизом Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 . При температуре процесса (~ 1300 К) криолит уже почти полностью диссоциирован и состоит из NaF и AlF_3 . Вычислим потенциалы разложения Al_2O_3 , AlF_3 и NaF :

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{разл}}^0 = \frac{\Delta G^0 \cdot 10^3}{nF}, \quad (9.13)$$

где $\Delta \mathcal{E}_{\text{разл}}^0$ — потенциал разложения при стандартных условиях; ΔG^0 — энергия Гиббса (стандартная), кДж/моль; n — число разряженных электронов; F — постоянная Фарадея.

Из табл. 9.4 видно, что в общем расплаве будет разлагаться электролизом только Al_2O_3 , так как его потенциал разложения ниже, чем у AlF_3 и NaF . Поэтому в печь непрерывно добавляют тща-

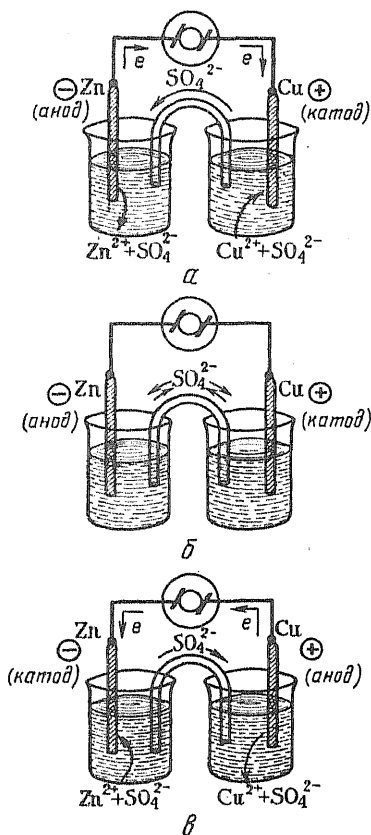
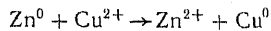
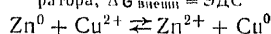


Рис. 128. Работа гальванического элемента и электролиз:

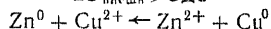
a — элемент включен на двигатель постоянного тока, $\Delta \mathcal{E}_{\text{внешн}} = 0$



б — элемент компенсирован работой генератора, $\Delta \mathcal{E}_{\text{внешн}} = \text{ЭДС}$



в — элемент работает как электролизер, $\Delta \mathcal{E}_{\text{внешн}} > \text{ЭДС}$



тельно очищенный Al_2O_3 . Природный боксит загрязнен примесями SiO_2 и Fe_2O_3 , которое необходимо удалить из него до электролиза, так как в противном случае невозможно получить чистый алюминий; SiO_2 и Fe_2O_3 обладает более низкими потенциалами разложения.

Т а б л и ц а 9.4. Данные для расчета потенциалов разложений

Соединения	ΔG^0 , кДж/моль	n	$\Delta \xi^0$, В
Al_2O_3 (α -корунд)	— 1580	6	2,73
AlF_3 (крист.)	— 1420	3	4,92
NaF (крист.)	— 536	1	5,61
SiO_2 (кварц)	— 873	4	2,21
Fe_2O_3 (крист.)	— 743	6	1,275

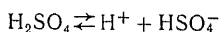
При электролизе в водных растворах последовательность разрядки ионов такая же, но разрядка протекает в более сложной форме, так как ионы гидратированы; кроме того, в водных растворах всегда присутствуют ионы H^+ и OH^- , также участвующие в процессе.

Потенциалы разложения некоторых электролитов в водных растворах приведены в табл. 9.5. Потенциалы разложения простых соединений (HCl , HBr , HI) почти точно совпадают со стандартными окислительными потенциалами для реакций образования этих соединений. В более сложных случаях совпадение наблюдается менее отчетливо.

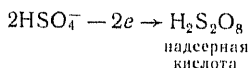
Т а б л и ц а 9.5. Потенциалы разложения некоторых веществ в водных растворах

Электролит	$\Delta \xi^0_{разл.}$, В	Электролит	$\Delta \xi^0_{разл.}$, В	Электролит	$-\xi^0_{разл.}$, В	Электролит	$\Delta \xi^0_{разл.}$, В
Na_2SO_4	2,21	$CoSO_4$	1,92	HCl	1,31	H_2SO_4	1,67
$ZnSO_4$	2,35	$NiCl_2$	1,85	HBr	0,94	$NaOH$	1,69
$NiSO_4$	2,04	$NaNO_3$	2,15	HI	0,52	KOH	1,67
$CdSO_4$	2,03	$AgNO_3$	0,7	HNO_3	1,69	NH_4OH	1,74

Последовательность разрядки катионов можно установить в соответствии со стандартными потенциалами (см. табл. 9.2), учитывая их окислительные концентрации, которые могут изменяться в очень широких пределах (комплексобразование). Последовательность разрядки анионов сильно зависит от их концентрации, и в разбавленных растворах разряжаются главным образом ионы OH^- . В концентрированных растворах анионы кислородных кислот (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- и т. д.) могут при разрядке отдавать кислород или перестраиваться. Например, электролиз концентрированных растворов H_2SO_4 приводит к образованию надсерной кислоты:



на аноде:



Количественные соотношения при электролизе были установлены Фарадеем (1827) и изложены в виде следующих законов.

Количество выделившегося на электроде вещества прямо пропорционально силе тока и времени:

$$m = kIt, \quad (9.14)$$

где k — электрохимический эквивалент. Впоследствии этот закон был уточнен добавлением коэффициента выхода по току η :

$$m = kIt\eta.$$

Коэффициент выхода по току η показывает отношение количества фактически выделившегося вещества к теоретически возможному:

$$\eta = \frac{m_{\text{факт.}}}{m_{\text{теор.}}} \quad (9.15)$$

η всегда меньше единицы для данного вещества, так как часть электрического заряда уходит на разряд других ионов (например H^+ или OH^-).

Электрохимические эквиваленты относятся как химические:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} \quad (9.16)$$

На этом основании стало возможным определить заряд для одного химического эквивалента (Стони, 1870), или постоянную Фарадея: $1F = 96\,500$ Кл/моль.

В последовательно включенных электролизерах ($t = \text{const}$, $I = \text{const}$) массы выделившихся на электродах веществ прямо пропорциональны их химическим эквивалентам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} \quad (9.17)$$

Расчет продуктов в настоящее время ведется по уравнению

$$m = \frac{AIt}{nF} \eta, \quad (9.18)$$

где A/n — химический эквивалент; A — атомная масса; n — степень окисления; A/nF — электрохимический эквивалент (г/Кл); η — коэффициент выхода по току; t — время, с.

Для газов удобнее пользоваться эквивалентными объемами: $V_{\text{H}_2} = 11\,200$ см³/экв; $V_{\text{Cl}_2} = 11\,200$ см³/экв; $V_{\text{O}_2} = 5\,600$ см³/экв (объемы даны при нормальных условиях):

$$V = V_{\text{экв}} \frac{It}{96\,500} \eta \quad (9.19)$$

Коэффициент выхода по току η не является КПД электролиза, а входит в него как множитель.

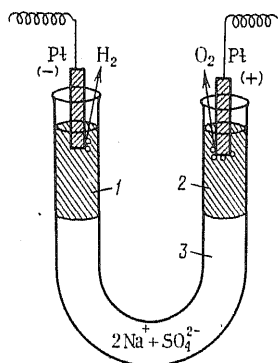
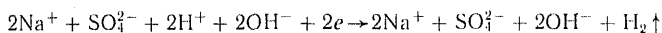


Рис. 129. Вторичные процессы при электролизе сульфата натрия:
1 — синий; 2 — красный; 3 — фиолетовый лакмус

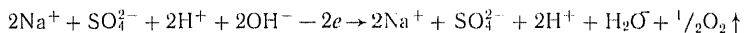
концентрации. Для этого в U-образную трубку нальем раствор Na_2SO_4 и добавим к нему нейтральный лакмус (фиолетовый цвет). Опустим платиновые электроды и включим постоянный ток (рис. 129).

Около отрицательного электрода (катода) находятся следующие ионы, которым катод отдает электроны:



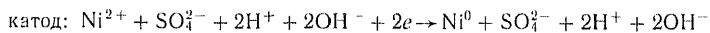
При этом вместо натрия выделяется водород, а избыток ионов OH^- окрашивает лакмус в синий цвет.

У анода находятся те же ионы, но здесь, разряжаясь, отдают электроны ионы OH^- :

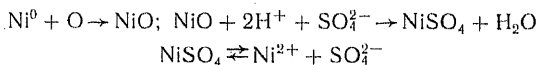


На аноде выделяется кислород, а избыток ионов H^+ окрашивает лакмус в красный цвет. Коэффициент выхода по току равен нулю, так как вместо натрия мы получили H_2 , а разложению электролизом в конечном итоге подвергается вода, являющаяся средой (растворителем).

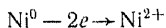
Вторичные процессы за счет изменения электродов наблюдаются очень часто, если материал электродов достаточно активный. В качестве примера таких процессов можно рассмотреть электролиз с растворимым анодом — осаждение никеля на поверхность металлов или электролитическую очистку металлов:



Никель осаждается на поверхность изделия, заряженную отрицательно. Никелевый анод окисляется и переходит в раствор, соединяясь с серной кислотой, находящейся в избытке у анода:



При внимательном наблюдении можно заметить, что поверхность никеля в начале процесса делается черной, т. е. покрывается оксидным слоем. Очень часто этот анодный процесс записывают сокращенно:



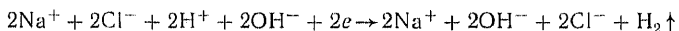
т. е. только его конечный результат.

Схема электролиза с растворимым анодом удобна, так как состав электролита сам автоматически регулируется.

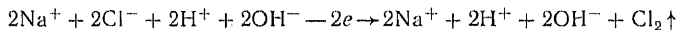
Вторичные процессы между продуктами электролиза нередко сводят весь результат электролиза к нулю. Поэтому в промышленных электролизерах тщательно разделяют анодную и катодную зоны, чтобы продукты электролиза не могли реагировать между собой.

Рассмотрим, например, электролиз водного раствора NaCl для получения NaOH и Cl₂. Электролиз осуществляется через стенку из пористого бетона, которая препятствует диффузии растворов из катодной в анодную зону, и наоборот (рис. 130).

В катодной зоне (электрод из нержавеющей стали):

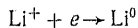


В анодной зоне (графит):



Ионы хлора через бетонную стенку проходят в анодную зону, а катионы Na⁺ — в катодную зону. Однако более 12% (мас.) щелочи NaOH накопить не удастся, так как начинается заметная диффузия ионов OH⁻ и коэффициент выхода по току падает.

Таким образом, электролиз представляет собой окислительно-восстановительный процесс, идущий с затратой энергии. Меняя напряжение на электродах, можно создать любой силы окислители и восстановители, которыми являются электроды электролизера. Катод — восстановитель, на котором могут выделяться из ионного состояния металлы любой активности:



Анод — окислитель, на котором окисляется даже фтор, переходя из отрицательного иона в свободное состояние:

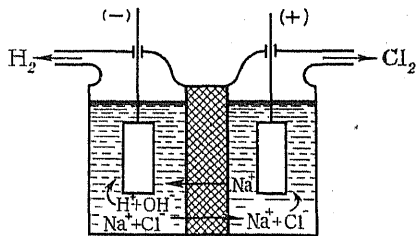
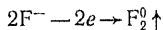


Рис. 130. Получение NaOH электролизом водного раствора NaCl

9.7. РЕАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ЯВЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ

Реальные электрохимические процессы как в гальванических элементах, так и при электролизе существенно отличаются от равновесных, так как проходящий при этом электрический ток вызывает изменения в рассматриваемых системах. Разность потенциалов в работающем элементе

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}^0 - IR - \Delta \mathcal{E}_{\text{поляр}} - \Sigma \mathcal{E}_{\text{конт}}. \quad (9.20)$$

При электролизе какого-либо соединения

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}_{\text{разл}} + IR + \Delta \mathcal{E}_{\text{поляр}} + \Sigma \mathcal{E}_{\text{конт}}, \quad (9.21)$$

где $\Delta \mathcal{E}^0$ — ЭДС элемента; $\Delta \mathcal{E}_{\text{разл}}$ — потенциал разложения данного вещества; I — сила тока гальванического элемента или сила тока при электролизе; R — сопротивление системы; $\Delta \mathcal{E}_{\text{поляр}}$ — разность потенциалов поляризации, препятствующая прохождению тока; $\Sigma \mathcal{E}_{\text{конт}}$ — сумма контактных потенциалов; $\Delta \mathcal{E}$ — реальная разность потенциалов.

Таким образом, работающий гальванический элемент дает разность потенциалов меньше, чем ЭДС, и это уменьшение зависит от силы разрядного тока. *Чем больше сила тока гальванического элемента, тем меньше реальная разность потенциалов и тем ниже коэффициент полезного действия (КПД) элемента.*

При электролитических процессах, которые для увеличения производительности идут при больших силах тока, разность потенциалов на зажимах электролизера значительно больше потенциала разложения.

Потери на сопротивление в электролите могут быть в ряде случаев полезны. Например, при электролизе расплавленных солей поддержание нужной температуры осуществляется джоулевым теплом ($Q = I^2 R t$). При больших силах тока существенную роль играют контактные сопротивления, вызываемые разностью контактных потенциалов, а также процессы поляризации.

Чем больше сила тока, проходящего через электролизер, тем выше реальная разность потенциалов, необходимая для ведения электролиза, и тем ниже КПД электролиза.

Процессы поляризации, определяемые в общем случае как разность потенциалов поляризации $\Delta \mathcal{E}_{\text{поляр}}$, представляют собой результат изменения электродного потенциала катода и анода под действием проходящего тока:

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{поляр}} = \mathcal{E}_{\text{поляр. анода}} - \mathcal{E}_{\text{поляр. катода}}, \quad (9.22)$$

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{поляр}} = f(I).$$

На процессы поляризации электродов влияет не только сила тока, но и поверхность электрода, т. е. плотность тока j :

$$j = I/S, \quad (9.23)$$

где S — поверхность электрода (см^2 , м^2); j — плотность тока (А/см^2 , А/м^2).

Природа процессов, изменяющих электродные потенциалы, различна, и поляризационные процессы можно разделить на несколько типов.

Концентрационная поляризация возникает за счет изменения концентрации ионов в приповерхностном слое электрода. Это влияет на величину потенциала электрода согласно уравнению Нернста:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a.$$

На поверхности анода или растворяющего электрода (в гальваническом элементе — отрицательный полюс) концентрация ионов растет за счет его растворения и, следовательно, потенциал его возрастает тоже (рис. 131), а на катоде приповерхностный слой обедняется ионами и потенциал его падает. Изменение концентрации на электродах тем сильнее, чем больше плотность тока и в результате $\Delta \mathcal{E}$ работающего элемента уменьшается (рис. 132) при увеличении плотности тока.

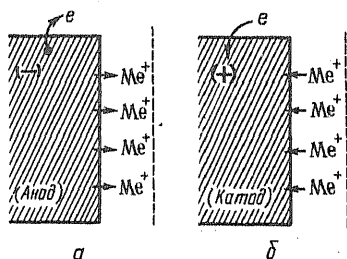


Рис. 131. Изменение концентрации ионов на поверхностях электродов работающих элементов:
а — анод (-); б — катод (+)

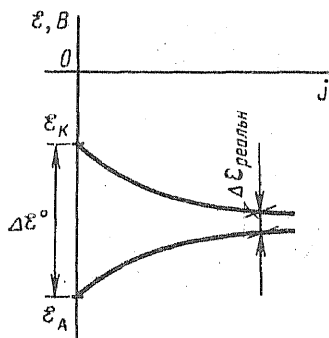


Рис. 132. Концентрационная поляризация электродов в зависимости от плотности тока j

Пример. Если активные концентрации в приэлектродных слоях при работе медно-цинкового элемента изменились каждая на порядок при данной плотности тока, то разность потенциалов равна:

$$\mathcal{E}_{\text{Cu}} = \mathcal{E}_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c = +0,34 + 0,0295 \lg 0,1 = +0,3105 \text{ В},$$

$$\mathcal{E}_{\text{Zn}} = \mathcal{E}_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c = -0,763 + 0,0295 \lg 10 = -0,7335 \text{ В},$$

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Cu}} - \mathcal{E}_{\text{Zn}} = 1,044 \text{ В}.$$

Концентрационную поляризацию можно снизить размешиванием электролитов, но целиком ее устранить нельзя.

Газовая поляризация возникает главным образом на катоде

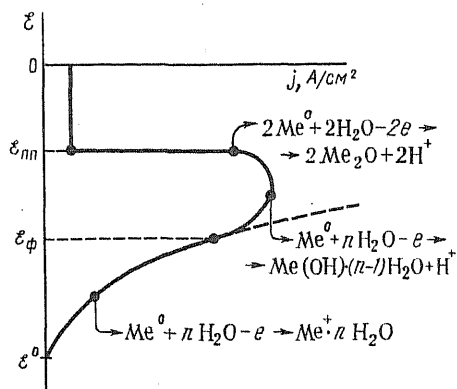
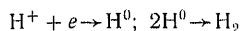


Рис. 133. Поляризационная кривая анода по Н. Д. Томашеву

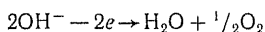
гальванического элемента или электролизера за счет разрядки ионов H^+ :



Процесс разрядки ионов водорода и его выделение в виде пузырьков на электроде проходит в несколько стадий: разрядка ионов, адсорбция атомарного водорода металлом, рекомбинация в молекулы, десорбция и зарождение газового пузырька, его развитие и отрыв от поверхности электрода. В результате этих процессов поверхность электрода может

быть покрыта слоем адсорбированного водорода и потенциал электрода изменяется. При большой плотности тока количество выделяющегося водорода может быть настолько большим, что газовая «шуба» вообще изолирует электрод и процесс прекращается.

Газовая поляризация может возникать также на аноде, но уже за счет разрядки ионов OH^- :



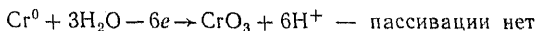
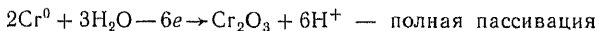
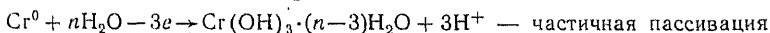
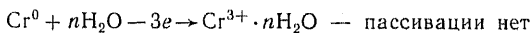
Газовая поляризация может быть сильно уменьшена введением «деполяризаторов» — веществ, реагирующих с атомарными газами и переводящими их в молекулы воды. В качестве деполяризаторов на катоде используются сильные окислители ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, MnO_2), окисляющие водород в момент его разрядки, а на аноде — соответствующие восстановители (Na_2SO_3 , Na_3PO_3 и т. д.).

Химическая поляризация изменяет поверхность электрода за счет реакций со средой или электролитом при прохождении электрического тока. Этот очень важный вопрос для машино- и приборостроительной технологии и для защиты от коррозии фундаментально изучен Н. Д. Томашевым. Он исследовал изменения потенциала растворяющегося анода в зависимости от плотности тока в процессе. Результат исследования представлен потенциостатической кривой, имеющей общий характер для всех растворяющихся анодов (рис. 133). На кривой показаны области концентрационной поляризации, переходящей в химическую, сначала с выделением рыхлых гидроксидных пленок, а затем и с образованием почти непроницаемых оксидных слоев, что соответствует полной пассивации металла (анодирование).

Однако увеличение потенциала на аноде может привести и к транспассивации («перепассивации») в силу следующих причин.

1. При переменных степенях окисления металла достижение высших степеней окисления часто приводит к образованию хорошо

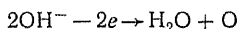
растворяющихся в воде оксидов. Например, анодные процессы на поверхности хрома:



(CrO_3 растворяется в воде с образованием H_2CrO_4).

2. В среде, содержащей ионы галогенов (Cl^- , Br^- , I^-), на оксидированной поверхности металла происходит разрядка ионов, например Cl^- , и оксидный слой разрушается.

3. Так же в отдельных случаях может действовать ион OH^- , способствуя транспассивации:



Поляризация электродов влияет на потенциалы выделения на них ионов. Особенно сильно это влияние на поведение иона водорода в водных растворах. Нормальный потенциал его равен нулю, однако для начала его выделения в виде пузырьков в ряде случаев требуется значительно большее напряжение, также зависящее от плотности тока j .

Перенапряжением называется превышение потенциала разрядки ионов (η_0) над нормальным потенциалом в равновесных условиях.

Для водорода зависимость от плотности тока хорошо передается уравнением Тафеля

$$\eta_0 = a + b \lg j, \quad (9.24)$$

где a и b — константы, зависящие от материала электрода и обработки его поверхности.

В табл. 9.6 приведены величины перенапряжения для водорода и кислорода на некоторых электродах (В. А. Киреев). Зная величину перенапряжения для водорода, можно регулировать режим электролиза (концентрация иона, pH, плотность тока и температура), что позволит выделять из водных растворов такие металлы, как железо, никель и даже цинк.

Таблица 9.6. Приближенные значения перенапряжения (η_0) для водорода и кислорода на некоторых электродах

Металл электрода	η_0		Металл электрода	η_0	
	водорода	кислорода		водорода	кислорода
Pt (платинированная)	0	0,25	Cu	0,23	—
Fe	0,08	0,25	Sn	0,53	—
Pt (гладкая)	0,09	0,45	Pb	0,64	0,31
Ag	0,15	0,41	Zn	0,70	—
Ni	0,21	0,06	Hg	0,78	—

Таким образом, при практическом применении электрохимических процессов следует учитывать не только термодинамику, но и кинетику процессов, так как в реальных условиях скорость растворения или выделения металла (теоретически определяемая плотностью тока) может существенно изменять результаты процесса.

9.8. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНИКЕ

Электрохимические процессы очень широко применяются в современном научном эксперименте, в аналитической химии, биохимии, в современной технологии машино- и приборостроения. Эти процессы используются в источниках тока, преобразующих химическую энергию в электрическую, в электролизе, применяющемся для высокой очистки веществ, и для других самых различных целей.

Источники электрической энергии. Все источники электрической энергии, основанные на электрохимических процессах, можно разделить на два типа, однократного действия — элементы — и многократного действия — аккумуляторы.

Элементы применяются в виде сухих батарей, полностью герметизированных, или наливных, в которые для их использования надо заливать воду или электролит. Наиболее распространены и удобны сухие элементы и батареи из них. Однако срок действия их ограничен (хранение 1—2 года), так как в них возникает со временем «саморазряд» — явление, понижающее разность их потенциалов и емкость, т. е. количество электрической энергии, которое может запасти или отдать тот или иной источник тока.

Напряжение или разность потенциалов элемента всегда ниже ЭДС (с. 233) и зависит от силы разрядного тока. Типичный график, характеризующий работу или разряд марганцево-цинковой батареи, приведен на рис. 134. Как видно из расположения кривых

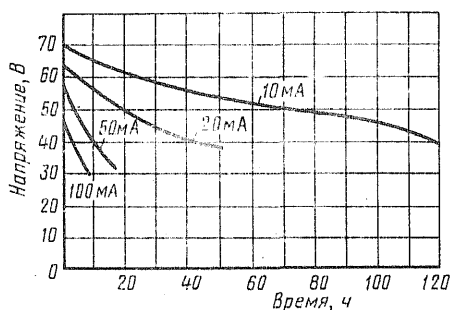
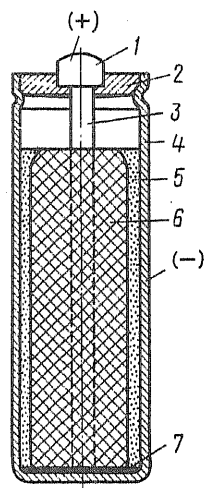


Рис. 134 Характеристики разряда галетной батареи 70-АМЦГ-163

Рис. 135. Марганцево-цинковый стаканчиковый элемент:

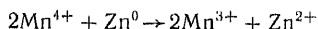
1 — колпачок (контакт); 2 — изоляционная масса; 3 — угольный стержень; 4 — цинковый стаканчик; 5 — паста NH_4Cl ; 6 — пакет MnO_2 ; 7 — изоляция



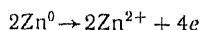
для различных значений разрядного тока, время работы и напряжение батареи являются переменными величинами, зависящими от силы тока.

Разработано очень много элементов и батарей из них, предназначенных для различных целей. Например, существуют малогабаритные элементы и батареи, способные работать при малых разрядных токах десятки лет. Существует особый класс так называемых «топливных» элементов, в которых электрическая энергия получается за счет окисления топлива.

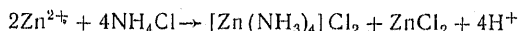
Марганцево-цинковый элемент стаканчикového типа. Действие элемента основано на реакции



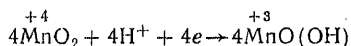
Конструктивное оформление этой ионной реакции (рис. 135) не должно допускать выделения каких-либо газов, так как элемент загерметизирован и предусматривает монтаж батарей на любое напряжение, занимающих минимальный объем и имеющих минимальную массу. Положительный угольный электрод является коллектором электронов. Работа марганцево-цинкового элемента протекает следующим образом, цинковый стаканчик — анод — растворяется:



электролит — паста из NH_4Cl — взаимодействует с ионами Zn^{2+} :



Электроны от цинка по внешней цепи идут к катоду, изготовленному из пакета MnO_2 , и сюда же приходят ионы H^+ по внутренней цепи:



Водород не выделяется, так как MnO_2 очень хороший деполяризатор.

Марганцево-цинковый элемент галетного типа (рис. 136). В этой конструкции элемента электрохимический процесс тот же самый, но отсутствие угольного электрода позволяет монтировать батареи значительно компактнее.

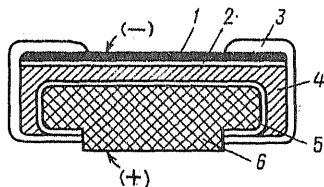


Рис. 136. Марганцево-цинковый элемент галетного типа:

1 — биполярный проводящий слой; 2 — цинковый электрод; 3 — хлорвиниловый корпус; 4 — паста-электролит; 5 — бумажная прокладка; 6 — положительный электрод (MnO_2)

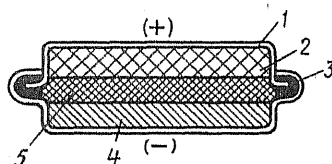


Рис. 137. Марганцево-цинковый элемент пуговичного типа:

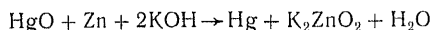
1 — оболочка из металла; 2 — положительный электрод (MnO_2); 3 — изолятор; 4 — цинковый электрод; 5 — сепаратор с щелочным электролитом

Марганцево-цинковый элемент пуговичного типа (рис. 137). Этот тип элемента еще компактнее и полностью герметизирован. Сборка батареи упрощена.

Марганцево-цинковые батареи выпускаются самых разнообразных видов, с напряжениями от 3 до 102 В и емкостями от 0,5 до 30 А · ч. Масса батарей — от 100 г до 20 кг.

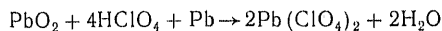
В настоящее время разработаны более совершенные конструкции элементов, работающие и при повышенных, и при отрицательных температурах.

Оксисртутный элемент (наливной тип) основан на окислении цинка оксидом ртути в щелочной среде:

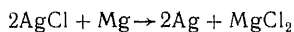


Сохраняет работоспособность до +50°C.

Свинцовые элементы с хлорной кислотой работают при температурах до —60°C. Элемент наливного типа. Электрохимический процесс описывается уравнением



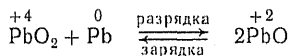
Серебряно-магниевые элементы дают высокую разность потенциалов (напряжение 1,8 В) и могут работать при низких температурах. Для создания электролита заливается вода. Уравнение реакции



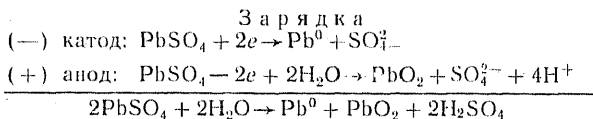
Аккумуляторы называют гальванические элементы, которые можно полностью регенерировать, пропуская через них электрический ток и затрачивая электрическую энергию (зарядка). В принципе любой элемент можно в какой-то степени регенерировать, пропуская через него электрический ток, но обычно это не практикуется, так как емкость элементов получается очень небольшая, а некоторые из них в результате такой перезарядки выходят из строя.

Наиболее широко применяют в технике свинцовые аккумуляторы. Они служат источниками тока для стартеров двигателей внутреннего сгорания, для аварийного освещения и других целей.

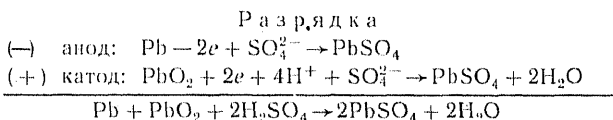
Свинцовые аккумуляторы основаны на окислительно-восстановительной реакции



Их устройство и принцип действия довольно сложны. Пластины свинцового аккумулятора представляют собой отливки из хартблея (твердого свинца с примесью сурьмы) ячеистой структуры. В ячейки запрессовывают смесь оксида свинца с глицерином. Эта смесь обладает способностью затвердевать, образуя глицерат свинца. Пластины собирают в батареи и опускают в раствор H_2SO_4 (пл. 1.18), а затем заряжают, пропуская электрический ток:



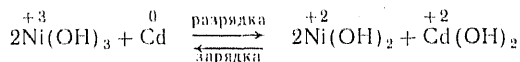
Заряженный аккумулятор можно сразу использовать по назначению. Для хранения же из него выливают электролит и промывают водой. В сухом виде он может храниться до 2 лет, после чего для использования аккумулятора в него достаточно залить электролит. При хранении с раствором серной кислоты незаряженных аккумуляторов происходит их «сульфатирование», т. е. образование на пластинах большого количества PbSO_4 , что портит аккумулятор:



При зарядке аккумулятора плотность электролита (H_2SO_4) растет, а при разрядке падает. По плотности электролита можно судить о степени разряженности аккумулятора. Разность потенциалов заряженного элемента аккумулятора составляет 2,1 В. Аккумуляторные батареи выпускают различных видов и назначений.

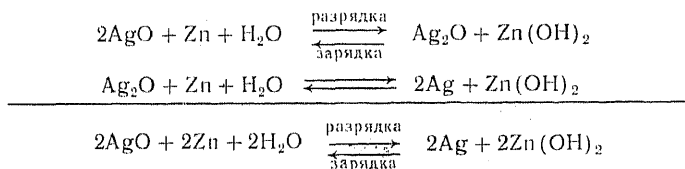
Преимущества свинцового аккумулятора — большая электрическая емкость, устойчивость в работе, большое количество циклов (разрядка — зарядка). Недостатки — большая масса, и следовательно малая удельная емкость, выделение водорода при зарядке, негерметичность при наличии концентрированного раствора H_2SO_4 . В этом отношении лучше щелочные аккумуляторы.

Кадмиево-никелевые аккумуляторы основаны на окислительно-восстановительном процессе с участием Ni^{3+} :



Электролитом служит КОН. Кадмиево-никелевые аккумуляторы могут быть герметичными.

Серебряно-цинковые аккумуляторы обладают рядом ценных качеств: большая удельная емкость ($\text{А} \cdot \text{ч}/\text{кг}$), высокая разность потенциалов, мало меняющаяся в процессе разрядки. Их работа основана на следующем окислительно-восстановительном процессе:



В качестве электролита используется раствор КОН. При длительных режимах разрядки возможно образование цинкатов при реакции гидроксида цинка с КОН.

Число циклов разрядки и зарядки ограничено (~ 100). Аккумуляторы этого типа выпускаются промышленностью различной удельной емкости (от 0,5 до 120 А · ч).

Применение электролиза в технике. Электролиз используют в технике в таких процессах, как гальваностегия, гальванопластика, электрохимическая обработка металлов, электромеханическая заточка и шлифование, а также специальная обработка поверхностей — очистка от жировых пленок (масло), оксидных слоев (травление), необходимая для дальнейших операций. При этом применяются два основных вида процессов — катодные и анодные.

К а т о д н ы е п р о ц е с с ы, идущие с выделением водорода, используются для: а) обезжиривания в слабо кислых или щелочных растворах (ионы водорода, проникая через слои масла, разряжаются на поверхности металла, и водород, собираясь в пузырьки, уносит с собой пленку масла); б) травления (водород, диффундируя через пленку оксидов, разряжается на металле и пленка оксидов отделяется от поверхности металла). При этом, однако, водород диффундирует частично в металл и делает его хрупким. Поэтому применяют ингибиторы, которые, собираясь на поверхности металла, предотвращают проникновение в него водорода.

А н о д н ы е п р о ц е с с ы: а) травление металла до нужной толщины. Изделие помещают на анод (+) и металл начинает растворяться со скоростью, определяемой плотностью тока. Если надо осуществить не сплошное травление поверхности, а частичное, местное, на поверхность изделия наносят «маску» — обычно полимерный лак, на котором вырезают нужную форму, подлежащую травлению. Так можно вытравлять шкалы, надписи и т. д. При последующем нанесении металлических покрытий анодное травление производится в той же ванне (кратковременным переключением тока);

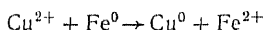
б) электрополирование заменяет операцию доводки металлических поверхностей, которая особенно трудна при сложных конфигурациях изделий и до недавнего времени производилась вручную. Оставшиеся после механической обработки участки повышенной активности — выступы, шероховатости — подвергаются растворению; подобрав соответствующий электролит и плотность тока, можно сгладить даже микровыступы и довести поверхность до зеркального блеска — электрохимическая полировка. Процесс ведут между анодом — изделием и катодом (медь), зеркально повторяющим форму изделия, чтобы создать равномерное поле падения потенциала, не исказить форму изделия и получить равномерную обработку поверхности. Так, например, для электрополирования внутренней полости цилиндра катод надо коаксиально ввести внутрь отверстия;

в) анодное оксидирование поверхности изделия для защиты от коррозии и для декоративных целей (оксидирование стали, алюми-

ния, медных сплавов). Процесс электрохимического окислирования определяется потенциостатическими кривыми $\varepsilon = f(j)$ (см. рис. 133), причем плотность тока и разность потенциалов выбираются такими, чтобы на электроде потенциал соответствовал $\varepsilon_{п.п.}$, т. е. потенциалу полной пассивации.

Гальваностегия — нанесение металлических покрытий. Металлические покрытия наносят с разными целями: декоративные покрытия, коррозионно-стойкие и упрочняющие поверхность (хромирование). Иногда при помощи металлических покрытий восстанавливают размеры деталей (ремонт).

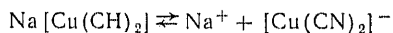
Перед нанесением металлического слоя на изделие необходимо тщательно очистить его поверхность — обезжирить и протравить, иначе металл осаждается неравномерно и его связь с основным металлом будет очень непрочная. Чтобы покрытие было качественным, оно должно обладать мелкокристаллической структурой, диффузионно связанной с основным металлом. Не следует допускать в процессе самопроизвольного осаждения одного металла на другой методом вытеснения, так как при этом связь осаждающегося металла с растворяющимся основным очень слабая, а осаждающийся металл имеет дендритную, крупнокристаллическую структуру. Так получается, например, при осаждении меди на железо:



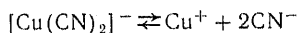
Выбор электролита, плотности тока и температуры процесса определяется тем, какое качество покрытия требуется.

Можно осаждавать не только чистые металлы, но и сплавы, подбирая соответствующим образом электролиты. Таким путем наносят припой для пайки изделий в вакууме.

Для осаждения меди на железо и сталь очень хорошие результаты дает электролит, содержащий: CuCN —90, NaCN —105, Na_2CO_3 —80 г/л. Температура ванны 15—20°C, плотность тока 1—2 А/дм². В этом электролите медь находится в комплексном соединении $\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$, которое сначала диссоциирует на ионы:



а затем диссоциирует комплексный ион:



Вследствие ничтожно малой диссоциации $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ концентрация иона меди Cu^+ очень мала и, соответственно, потенциал ее выделения изменяется до отрицательных значений (см. табл. 9.2). Самоосаждение при этом исключается.

Медь выделяется под действием электрического тока и осаждается плотным кристаллическим слоем. Зная плотность металла, его химический эквивалент, коэффициент выхода по току (η), плотность тока и время процесса, можно определить толщину покрытия:

$$\delta = \frac{\eta}{96\,500} j t. \quad (9.25)$$

Не все металлы одинаково хорошо осаждаются на данном металле и для получения плотных и прочных покрытий часто их делают многослойными. Например,

декоративное и коррозионно-стойкое хромирование стали осуществляется в три слоя: медь — никель — хром, так как хром дает твердое, но пористое покрытие, которое упрочняет поверхность, а от коррозии не защищает.

Гальванопластика — получение изделий путем электролиза. В последнее время в радиотехнике и приборостроении требуются очень тонкостенные изделия сложной формы (волноводы, сильфоны), которые изготавливают методом гальванопластики. На алюминиевую форму наносят электролизом медный слой нужной толщины, затем алюминий растворяют в соляной кислоте или в щелочи, с которыми медь не реагирует. Получается изделие с толщиной стенок, исчисляемой микрометрами.

Электрохимическая обработка металлов. Это новый метод формообразования изделий из металлов любой прочности и твердости, трудно поддающихся механической обработке. Процесс иногда называют химическим фрезерованием или электрохимической глубиной обработкой металлов. На рис. 138 изображе-

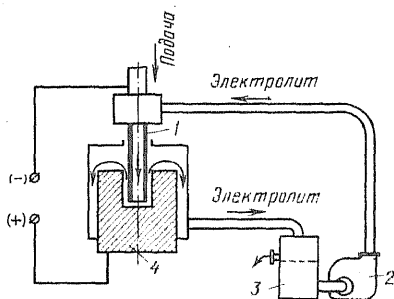


Рис. 138. Схема установки для глубокой электрохимической обработки металлов:

1 — инструмент — полый медный электрод, через который подается электролит в зону растворения; 2 — насос; 3 — сборник электролита с фильтром; 4 — изделие

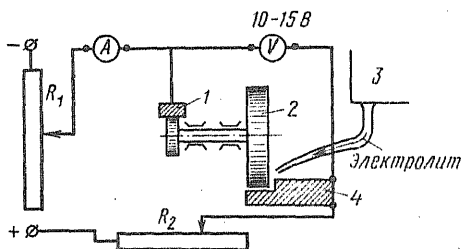


Рис. 139. Схема установки для анодно-механической обработки металлов:

1 — скользящий контакт; 2 — абразивный круг, проводящий электрический ток (-); 3 — бак с электролитом; 4 — изделие; R_1 и R_2 — сопротивления для регулирования процесса обработки

на схема станка для электрохимической обработки металла. Растворяющимся анодом служит металл изделия, электролитом — раствор NaCl, а катодом — медный стержень или полоса определенной формы. Станок подает с заданной скоростью (регулируемой обратной связью по падению потенциала в зазоре) медный катод и через него проходит с большой скоростью электролит в зазор между стенками изделия и электродом для процесса электролиза и удаления пузырьков водорода и твердых частиц, которые могут возникнуть в этом процессе. Этот метод незаменим при необходимости обработки внутренних полостей, твердых металлов и т. д.

Вследствие малой производительности при обработке обычных металлов (стали) и изделий простых конфигураций он не может конкурировать с механической обработкой, которая достигла высокой степени совершенства. Повышение производительности метода за счет увеличения плотности тока j ограничено предельной

разностью потенциалов, которая может вызвать искровой разряд в зазоре, чем резко ухудшается качество обрабатываемых поверхностей.

Процесс электрохимической обработки может быть автоматическим, полуавтоматическим и ручным. Последний применяется для обработки больших поверхностей сложной формы (обработка несущих плоскостей самолетов и т. д.).

Электрохимическое шлифование и заточка инструмента. Шлифование изделий из высокотвердых материалов и заточка твердосплавного инструмента — процесс малопроизводительный, требующий абразивных материалов высокой твердости (алмаз, боразон). Его можно ускорить анодным окислением поверхности и удалением получившихся продуктов обычными абразивными кругами, но обладающими электрической проводимостью. С этой целью абразивные круги изготавливают на металлической связующей основе или добавляют в обычную основу (магнезиальный цемент) графит для создания электрической проводимости. Разность потенциалов между изделием (+) и кругом (—) следует регулировать так, чтобы на поверхности изделия получались не оксиды, а гидроксиды, удаление которых не представляет труда.

Схема станка для электрохимического шлифования представлена на рис. 139. В качестве электролитов используют растворы, обладающие большой вязкостью (например, силиката натрия Na_2SiO_3 — жидкое стекло), так как между изделием и кругом должен все время сохраняться слой электролита, иначе круг начнет «затачиваться» изделием.

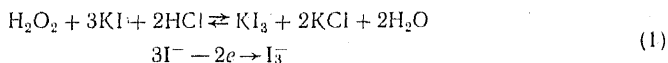
В последнее время в этих процессах начали применять и алмазные круги, чем резко увеличивается производительность.

Химотроника, или электрохимические преобразователи информации. Точность выполнения электрохимических законов и удобство измерения и преобразования электрических величин позволяют использовать электрохимические явления для создания ряда точных приборов: преобразователей тока, интегрирующих устройств, регистрирующих устройств и датчиков различного типа. Работа этих приборов чаще всего основана на процессах пропускания электрического тока через систему электролит — металл, сопровождающихся поляризацией, изменением массы или объема веществ; используются также электрокапиллярные явления, связанные с изменением поверхностного натяжения на границе металл — электролит, зависящим от наложенного потенциала.

На этих эффектах основана новая область применения электрохимических явлений — химотроника — создание приборов, являющихся химическими преобразователями информации. Рассмотрим несколько примеров применения электрохимических явлений для создания приборов.

Электрохимический диод — выпрямитель тока, представляет собой систему, состоящую из двух инертных электродов (Pt) и электролита, содержащего совместный раствор вос-

становленных и окисленных форм веществ, участвующих в окислительно-восстановительной реакции. Например, раствор иодида калия и иода, в котором образуется соединение KI_3 . Уравнение окислительно-восстановительной реакции



или



Направление процессов (1) и (2) определяется зарядом электрода. Общий вид электрохимического диода представлен на рис. 140. Площади электродов очень сильно отличаются $S_1 \ll S_2$.

Таким образом, все поляризационные явления, зависящие от диффузии и подачи ионов, сосредоточиваются на малом электроде. Однако при равенстве концентраций окисленных (I_3^-) и восстановленных (I^-) ионов эффекта выпрямления не будет, так как скорости подачи ионов будут примерно одинаковы:

$$D_1 C_1^0 \cong D_2 C_2^0, \quad (9.26)$$

где C_1^0 , C_2^0 — исходные концентрации ионов; D_1 , D_2 — коэффициенты диффузии, близкие по значениям.

Если изменить соотношение концентраций и сделать его достаточно большим

$$\frac{D_1 C_1^0}{D_2 C_2^0} = N, \quad (9.27)$$

то появляется эффект выпрямления, который возникает в результате процессов на малом электроде при различной его полярности:

1) электрод (+): $3I^- - 2e \rightarrow I_3^-$ — ток идет, так как концентрация ионов I^- большая;

2) электрод (-): $I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$ — ток почти не идет, так как концентрация ионов I_3^- малая и они редко подходят к электроду.

Вольт-амперная характеристика имеет вид, показанный на рис. 141. Характер вольт-амперных характеристик зависит от числа N и при $N=1$ выпрямления нет.

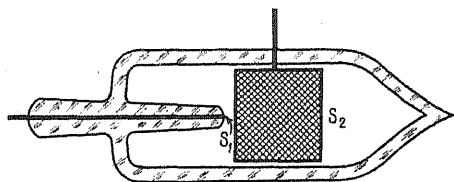


Рис. 140. Электрохимический диод

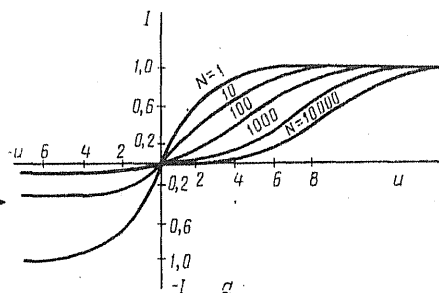


Рис. 141. График выпрямления тока с электрохимическим диодом

Электрохимические диоды являются одним из основных элементов схем приборов.

Электрохимический интегратор работает по принципу электролиза, суммируя все импульсы тока, возбуждаемые по любому закону, в виде изменившихся концентраций электролита в анодном и катодном пространствах. Изменение концентраций измеряется колориметрическим или потенциометрическим путем. Электролит — по-прежнему окислительно-восстановительная система, причем в каком-либо состоянии она должна иметь окраску, если мы пользуемся визуальным или колориметрическим методом. Схематическое устройство простейшего интегратора показано на рис. 142.

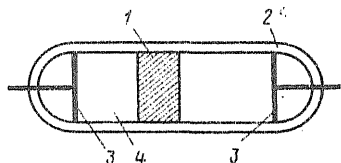


Рис. 142. Электрический интегратор:

1 — диффузионная перегородка; 2 — корпус; 3 — инертные электроды; 4 — индикаторный отсек, дающий показания цветности

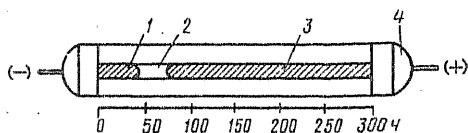


Рис. 143. Интегратор — счетчик времени:

1 — столбик ртути на катоде; 2 — электролит; 3 — столбик ртути на аноде; 4 — корпус

Счетчики времени, например, тоже представляют собой интеграторы, но рассчитанные на длительный период эксплуатации. По конструкции они могут быть весьма разнообразны. Простейшая конструкция счетчика времени приведена на рис. 143 и состоит из столбика ртути в капилляре, разорванном каплей электролита. Ртуть на аноде переходит в раствор, а на катоде восстанавливается. Пузырек электролита, перемещаясь от катода к аноду, указывает суммарное машинное время.

Электрохимические модуляторы светового потока основаны на изменении степени прозрачности электрода за счет осаждения на нем металла, скорость осаждения которого регулируется другим электродом (рис. 144). Электролитом является AgI в растворе KI , а серебро отлагается на электроде, делая его менее прозрачным.

Кроме описанных выше элементов химотроники существуют еще различные датчики и системы, воспринимающие механические воздействия — давление, вибрации и т. д. Общим недостатком элементов химотроники явля-

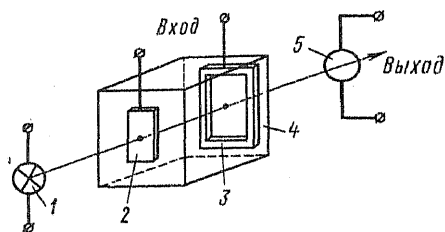


Рис. 144. Электрохимический модулятор светового потока:

1 — источник света; 2 — прозрачный электрод; 3 — управляющий электрод; 4 — корпус; 5 — приемник света

ется их значительная инерционность, обуславливаемая малыми скоростями перемещения ионов в растворах.

Вопросы и задачи

1. Определите ЭДС ($\Delta\mathcal{E}^0$) гальванических элементов с электродами из двух разных металлов, погруженных в расплавы своих хлоридов (термодинамические данные см. в приложении). Напишите уравнения реакций. Сопоставьте полученный результат с рядом стандартных потенциалов (см. табл. 9.2).

1-й электрод		2-й электрод		T, К
металл	расплав	металл	расплав	
Mn	MnCl ₂	Zn	ZnCl ₂	950
Al	AlCl ₃	Cu	CuCl ₂	700
Al	AlCl ₃	Ag	AgCl	700

2. Определите работу (в Дж) гальванического элемента, если в раствор перешел 1 г металла (стандартные потенциалы см. в табл. 9.2, активность считать равной единице).

1-й электрод		2-й электрод	
металл	раствор	металл	раствор
Zn	ZnSO ₄	Cu	CuSO ₄
Mg	MgCl ₂	Cu	CuCl ₂
Al	AlCl ₃	Cu	CuCl ₂

3. Определите ЭДС элементов, построенных из двух электродов (анод и катод), погруженных в растворы соответствующих концентраций (анолит, католит). При расчете пользоваться значениями стандартных потенциалов (см. табл. 9.2). Активности считать равными единице.

Электроды		Концентрации электролитов	
анод	катод	анолит	католит
Zn	Cu	0,1 M ZnSO ₄	0,01 M CuSO ₄
Zn	Zn	0,01 M ZnSO ₄	1 M ZnSO ₄
Pb	Cu	0,1 M Pb(CH ₃ COO) ₂	1 M Cu(CH ₃ COO) ₂

4. Определите pH раствора электролита, если между нормальным водородным электродом и водородным электродом с непьюемым раствором возникает ЭДС: а) 0,116; б) 0,174; в) 0,406; г) 0,68В.

5. Определите выход по току для процесса электролиза, если известны изменение массы электрода при данном токе и времени или объем выделившегося газа.

Процесс	Ток, А	Время, мин	Изменение массы $\cdot 10^{-3}$ кг	Объем газа на электроде, м^3 (н. у.)
Осаждение меди из раствора CuSO_4	10	150	+ 28,6	---
Осаждение меди из раствора $\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$	10	150	+ 58,0	---
Осаждение цинка из раствора ZnSO_4	3	10	---	$7,0 \cdot 10^{-5}$
Растворение шкеля на аноде	5	10	- 0,90	---

6. Определите время, необходимое для нанесения слоя одного металла на другой, если известны плотность осажденного металла, выход по току и рекомендуемая плотность тока.

Осажденный металл	Плотность $\cdot 10^{-3}$, $\text{кг}/\text{м}^3$	Толщина слоя, $\mu\text{м}$	Плотность тока, $\text{А}/\text{м}^2$	Выход по току	Электролит
Медь	8,93	3,0	100	0,70	$\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$
Серебро	10,49	5,0	10	0,98	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
Платина	21,47	3,6	10	1,0	$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$

Глава десятая

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

10.1. ВВЕДЕНИЕ

МЕТАЛЛЫ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Металлы служат основным конструкционным материалом в машиностроении и приборостроении. Все они обладают общими так называемыми металлическими свойствами, но каждый элемент проявляет их в соответствии с его положением в периодической системе Д. И. Менделеева, т. е. в соответствии с особенностями строения его атома.

Металлы активно вступают во взаимодействие с элементарными окислителями с большой электроотрицательностью (галогены, кислород, сера и др.) и поэтому при рассмотрении общих свойств металлических элементов необходимо учитывать их химическую активность по отношению к неметаллам, типы их соединений и формы химической связи, так как это определяет не только металлургические процессы при их получении, но и работоспособность металлов в условиях эксплуатации.

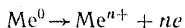
В последние десятилетия в качестве конструкционных материалов используют металлы, называемые «новыми», которые раньше не имели промышленного применения из-за трудности получения их в свободном виде, что связано либо с их высокой химической активностью (Ti, Zr, V, Nb), либо с высокими температурами плавления (W, Mo, Ta, Re), либо с малыми концентрациями в земной коре и отсутствием доступных для промышленной разработки месторождений («рассеянные металлы»). Однако свойства этих металлов и их сплавов оказались настолько важными для создания современных машин и конструкций, что в настоящее время их получают в значительных количествах (Ti, W, Mo, Nb, Ta), используя для этого новейшие методы металлургии.

Инженера-механика и приборостроителя особенно интересуют характеристики металла как конструкционного материала, т. е. в твердом, компактном состоянии с определенным комплексом физических свойств. Поэтому в нашем курсе рассматриваются химические свойства металлов в неразрывной связи с физическими свойствами, которые, в конечном итоге, также являются функцией строения атомов.

Общие химические свойства металлов: 1) малая электроотрицательность (ЭО) как следствие низких потенциалов ионизации (ПИ) и малого, чаще отрицательного, сродства к электрону (СЭ); 2) атомы металлов образуют только положительные элементарные ионы, отдавая электроны; 3) в сложных ионах или полярных

молекулах атомы металлов всегда образуют положительные центры.

Свойствами металлов обладает большинство элементов, входящих в периодическую систему Д. И. Менделеева: 80 из 107 известных. Элементы с металлическими свойствами, из которых самым типичным является образование положительного элементарного иона с отдачей электронов:



могут относиться к типу s -, p -, d - или f -элементов. В зависимости от того, какой именно подуровень у атома металла заполняется электронами, проявляются и общие химические свойства. Поэтому, помимо распределения металлов по группам периодической системы Д. И. Менделеева, удобно ввести обобщенное деление металлов на s -, p -, d - и f -металлы.

В дальнейшем при рассмотрении химических свойств металлов мы будем придерживаться именно такого порядка. Особенностью металлов является их способность к образованию металлической связи, которая определяет их физические свойства и сказывается на химических соединениях металлов (металлообразные соединения).

10.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлическая связь и кристаллы металлов. Атомы элементов, обладающих металлическими свойствами, содержат мало электронов на внешних электронных уровнях (1—2). Вследствие малой плотности электронов на внешних уровнях атомы металлов в процессе кристаллизации легко сближаются и обобщают электроны.

Рассмотрим в качестве примера образование кристалла лития ($Z=3$) из свободных

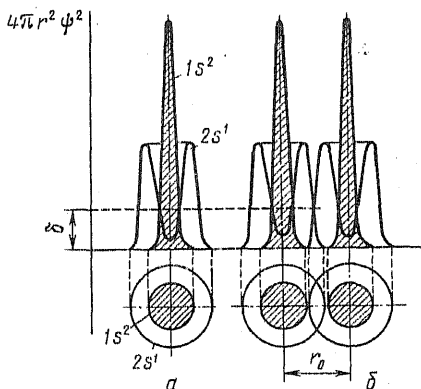


Рис. 145. Схематическое распределение электронной плотности в свободном состоянии атома Li (a) и в кристалле Li (б); r_0 — расстояние между атомами в решетке металла

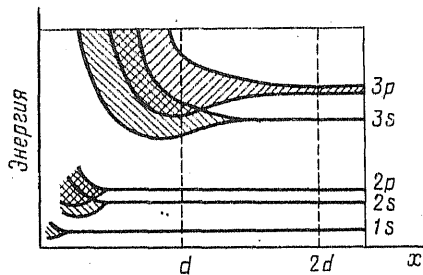


Рис. 146. Расщепление энергетических уровней при сближении атомов

атомов. Свободный атом лития ($\text{Li } 1s^2 2s^1$) обладает высокой электронной плотностью орбитали $1s^2$, а орбиталь $2s^1$ представлена одним электроном (рис. 145, а). При сближении атомов орбитали $2s$ перекрываются и в кристалле металлического лития все время поддерживается некоторая плотность электронов δ (рис. 145, б).

При перекрывании внешних орбиталей в отличие от образования валентной неполярной связи не наблюдается направленного взаимодействия между атомами, а электроны мигрируют от одного атома к другому, осуществляя «металлическую» связь.

В электрическом поле мигрирующие или обобщенные электроны получают направленное движение — электрический ток. Такое состояние электронов называется *состоянием проводимости*.

Энергетическое состояние электронов проводимости обусловлено расщеплением электронных уровней в зависимости от расстояния между центрами атомов в кристалле, что схематически показано на рис. 146.

Наличие электронов проводимости можно экспериментально доказать, исследуя эффект Холла. Электроны,двигающиеся в электрическом поле, меняют направление в зависимости от приложенного магнитного поля, создавая поперечную разность потенциалов; измерив последнюю, можно вычислить число электронов проводимости на один атом.

Схема опыта Холла приведена на рис. 147, а число электронов проводимости на один атом для некоторых металлов показано ниже:

Металл	Li	Na	Cu	Ag	Au	Al
Строение внешнего электронного слоя	s^1	s^1	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^1$	s^2p^1
Число электронов проводимости	0,53	0,65	0,8	0,75	0,9	2,0

Взаимодействие электронов проводимости с остовами атомов, расположенными в узлах кристаллической решетки, обуславливает высокую теплопроводность металлов. Связь между теплопроводностью, электрической проводимостью и температурой выражается обобщенным законом Видемана — Франца — Лоренца:

$$\lambda/(\sigma T) = \text{const} = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2 \cdot \text{К}^{-2}, \quad (10.1)$$

где λ — удельная теплопроводность, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; σ — удельная электрическая проводимость, См ; T — абсолютная температура, К .

Электронная эмиссия. Электроны проводимости в металле обладают высокой подвижностью, однако за границу раздела металл — вакуум (или другая сложная среда) они не могут проникнуть. Граница раздела создается положительно заряженными остовами атомов, и для преодоления ее электро-

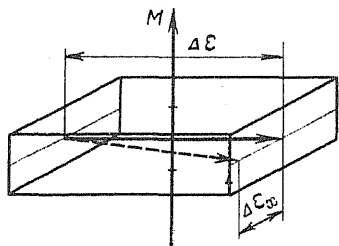


Рис. 147. Схема опыта Холла: M — магнитное поле; $\Delta \epsilon$ — разность потенциалов; $\Delta \epsilon_0$ — создаваемая разность потенциалов

ну необходимо получить дополнительную энергию за счет флуктуаций тепловой энергии или за счет поглощения лучистой энергии, или при столкновении с поверхностью металла частиц с высокой энергией. Эта дополнительная энергия называется *работой выхода электронов* φ_3 , а процесс выхода электронов называют *эмиссией*. Энергетическая диаграмма выхода электрона с поверхности раздела металла приведена на рис. 148.

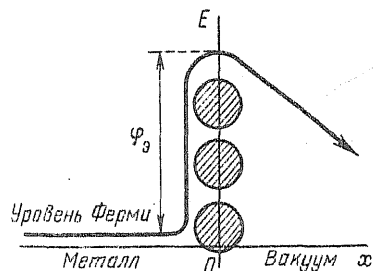


Рис. 148. Энергетическая диаграмма работы выхода электрона φ_3

Плотность тока электронов, уходящих из металла при его нагреве (*термоэлектронная эмиссия*, которую впервые наблюдал Эдисон), описывается уравнением Ричардсона — Дешмена:

$$j = AT^2 e^{-\frac{\varphi_3}{kT}}, \quad (10.2)$$

где j — плотность тока эмиссии, $A \cdot m^{-2}$; A — константа, $A \cdot m^{-2} \times K^{-2}$; φ_3 — работа выхода, эВ или эрг; k — постоянная Больцмана (в этих же единицах). Уравнение (10.2) применимо для фотоэлектронной эмиссии, открытой А. Г. Столетовым.

Работа выхода φ_3 почти в половину меньше потенциала ионизации свободного атома металла. Данные по процессам эмиссии для некоторых металлов приведены в табл. 10.1.

Таблица 10.1. Потенциалы ионизации, работа выхода электрона и эмиссионные константы для некоторых металлов

Металл	ПИ, эВ	φ_3 , эВ	$A \cdot 10^{-4}, A \cdot m^{-2} \cdot K^{-2}$	Металл	ПИ, эВ	φ_3 , эВ	$A \cdot 10^{-4}, A \cdot m^{-2} \cdot K^{-2}$
Cs	3,86	1,81	162	W	7,98	4,50	60,2
Ba	5,21	2,4	60	Re	7,87	5,0	200
Ta	7,7	4,12	60	Pt	8,96	5,32	32

Пользуясь данными табл. 10.1, можно определить плотности эмиссионного тока при любой температуре. Работа выхода электрона зависит от состояния поверхности (нанесенные слои), а также от ориентации поверхности в монокристаллах (100; 110; 111 и т. д.).

Работа выхода электрона из поверхностного слоя металла может быть снижена в результате наложения электрического поля — *автоэлектронная эмиссия*.

В последнее десятилетие было открыто явление — *экзоэлектронной эмиссии*, заключающееся в том, что при разрушении металла в условиях высокого вакуума наблюдается выброс электронов с довольно высокими уровнями энергии.

Контактные потенциалы. На границе раздела двух различных

металлов возникает *контактная разность потенциалов*, что обусловлено различной концентрацией электронов проводимости и различной работой выхода электрона у соприкасающихся металлов. Некоторые пары металлов обладают значительной контактной разностью потенциалов. Величина контактной разности потенциалов зависит от температуры, что используется для измерения температур (принцип термопар, широко применяемых в технике).

Термопары с почти линейной зависимостью термоэлектродвижущей силы от температуры с широким интервалом измеряемых температур изготовляют из платины и сплава ее с родием. Для измерения очень высоких температур используют термопары из вольфрама и рения, вольфрама и графита, но их надо защищать от действия окислительной атмосферы, так как оксиды рения и вольфрама очень летучи, не говоря уже о графите.

Кристаллические структуры металлов. Деформация внешних электронных орбиталей при кристаллизации и образование ненаправленной металлической связи определяют строение кристаллических решеток металлов. Они отличаются высокими координационными числами (8—12) и относятся к кубической системе: объемно центрированный куб (ОЦК) или гранецентрированный куб (ГЦК), или к гексагональной системе — гексагональная плотная упаковка (ГПУ).

Таким образом, для типичных металлов геометрия кристаллов очень проста, но многие металлы обладают полиморфизмом, т. е. образуют аллотропические модификации. Например, железо может образовать объемно центрированную кубическую решетку (ОЦК) (α - и δ -железо) и гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК) (γ -железо).

Характерной особенностью металлических кристаллов, связанной с ненаправленностью металлической связи, создаваемой мигрирующими электронами, является их способность к пластической деформации. Смещение плоскостей, заполненных атомами, в кристалле металла не означает его разрушения, если только расстояния между ними изменяются в допустимых пределах, так чтобы металлическая связь не нарушалась.

Смещение плоскостей, так называемые «плоскости скольжения», проявляют себя при состояниях металла, близких к разрушению. Так, например, при растяжении цилиндрических образцов в зоне деформации образуется «шейка» — сужение, причем на поверхности видны слои металла, наклоненные под углом 45° к направлению усилия для кубических решеток (ОЦК и ГЦК) и под углом в 60° для металлов, кристаллизующихся в гексагональной системе (Mg, α -Ti и др.).

Механические свойства металлов. Указанные выше особенности металлических кристаллов делают металлы незаменимыми конструкционными материалами, соединяющими в себе прочность и пластичность, необходимую для формообразования деталей, узлов машин и конструкций (отливка, сварка, штамповка, резание и т. д.).

Для оценки механических свойств металлов существует целый ряд методов их испытаний, которые рассматриваются в специальных курсах (сопротивление материалов, технология машиностроения).

Основные механические характеристики металлов можно получить при деформации растяжением образцов на испытательных машинах (пресс Гагарина) с одновременной записью напряжений и деформаций. Связь между напряжением и деформацией устанавливается законом Гука

$$\sigma = E\delta, \quad (10.3)$$

где σ — напряжение, Н/м^2 ; δ — относительное удлинение $\delta = \Delta l/l$; E — модуль нормальной упругости, или модуль Юнга, Н/м^2 .

Основным методом деформирования металлов при испытаниях является растяжение. Однако при растяжении образцов до их разрушения (временное сопротивление σ_n) закон Гука выполняется только до определенного напряжения σ_s , при котором линейная связь между напряжением и деформацией еще сохраняется, — область упругих деформаций.

Это напряжение называют *пределом упругости* или *пределом пропорциональности*.

Выше предела упругости металл начинает деформироваться пластически и появляются остаточные деформации, величину которых можно определить графически, проводя из точки, соответствующей напряжению, линию, параллельную прямой упругих деформаций, подчиняющихся закону Гука.

Типичный вид диаграммы растяжения для стали приведен на рис. 149. Изучая диаграмму растяжения, мы можем получить величины σ_b , σ_s , δ .

Очень важными характеристиками для металла являются твердость H и ударная вязкость a_k .

Твердость H есть сопротивление проникновению в данное твердое тело другого тела. В машиностроении она измеряется методом вдавливания в данную поверхность стального шарика (H_B — по Бринеллю) или алмазной пирамиды (H_{RC} — по Роквеллу) и может быть измерена также в Н/м^2 (или в кг/м^2). В минералогии твердость определяется по десятибалльной шкале (шкала Мооса) путем нанесения царапин на одном минерале другим. Высшая твердость, по Моосу, 10 у алмаза.

При сочетании механических поверхностей (трущиеся пары, зубчатые колеса) необходимо учитывать их относительную твердость, так как это определяет надежность и долговечность контакта.

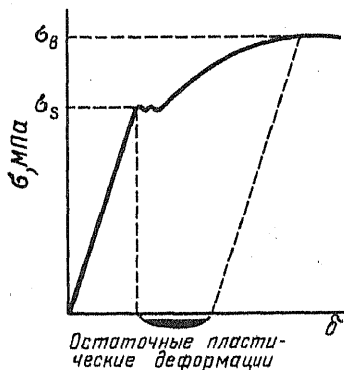


Рис. 149. Примерная диаграмма растяжения стали

Так, например, в редукторах с червячной парой материал червяка выбирается более твердым (сталь), чем материал червячного колеса (бронза), нарезка которого прирабатывается по нарезке червяка и обеспечивает высокий КПД передачи, долговечность и бесшумность в работе.

Ударная вязкость a_k — работа, необходимая для разрушения 1 см² сечения образца ударом (Дж/м²). Ударная вязкость — очень важная характеристика пластичности металла и его сопротивления ударным и знакопеременным нагрузкам.

Механические свойства металла очень сильно зависят от его состояния в результате предшествующей обработки (литой, ковальный, прокат, термообработанный). Обычно деформированный металл обладает повышенной прочностью (σ_b) и пониженной пластичностью (δ): у отожженных металлов пластичность выше, но предел прочности снижается. Так же сильно влияет и термообработка, особенно сплавов.

Различны механические свойства монокристаллов металла в зависимости от направления нагрузки относительно кристаллографических плоскостей. Например, значения модуля Юнга (ГН/м²) монокристалла α -железа (ОЦК) в зависимости от ориентации:

285 —	плоскость 111
222 —	» 110
132 —	» 100

В поликристаллах все свойства усредняются и снижаются за счет пограничных явлений.

Основные характеристики для некоторых металлов, измеренные при комнатных температурах, приведены в табл. 10.2.

Таблица 10.2. Механические свойства некоторых чистых металлов

Металл	σ_s , МПа	σ_b , МПа	δ , %	H_b , МПа	E , ГПа
Алюминий	29,4	78,3—107,5	40	196—344	7,06
Медь	14,7	210,5	60	344	12,9
Никель	78,5	392—490	40	590—785	20,1
Железо	117,0	245—324	25—55	490	20,6
Вольфрам	—	1030	0—4	3420	34,4

Механические свойства металлов сильно зависят от температуры: При повышении температуры снижается предел прочности и увеличивается пластичность.

На механические и физические свойства металлов влияют несовершенства кристаллической структуры: вакансии, дислокации, субзерна и блоки, которыми особенно богаты границы между отдельными металлическими зернами.

Хотя в периодической системе элементов Д. И. Менделеева

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

10.3. РАСТВОРЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ, СПЛАВЫ И ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ

Металлы образуют между собой растворы в жидком и твердом состоянии, так как в их строении много общего, например наличие электронов проводимости и особое состояние их атомов как в металлических кристаллах, так и в жидкости.

Образуя жидкие растворы, в результате кристаллизации которых получаются сплавы, металлы дают системы с разнообразными свойствами, зависящими не только от качественного состава сплава, но и от количественных соотношений компонентов.

Прежде чем перейти к рассмотрению различных типов сплавов и их диаграмм плавкости, полученных на основании физико-химического анализа, интересно посмотреть, как изменяются свойства сплавов по сравнению с чистыми компонентами, взятыми для их приготовления (табл. 10.3).

Таблица 10.3. Физико-механические свойства сплавов и чистых компонентов

Чистые металлы	$\sigma_{в}$, МПа	δ , %	H_B , МПа	Сплавы	$\sigma_{в}$, МПа	δ , %	H_B , МПа	Состав
Алюминий	78,3	40	196	Дюраль Д-1	410	18,0	980	3,8—4% Cu 0,4—0,8% Mg 0,4—0,8% Mn остальное Al
Медь	210,5	60	344	Бронза А-5	784	4,0	1960	5,0% Al остальное Cu
Цинк	127,0	5—20	344	Латунь	665	3—4	1375	38% Zn остальное Cu

Образование различных типов сплавов зависит от сил взаимодействия между атомами (точнее, остовами атомов), образующими данный сплав.

Можно приблизительно классифицировать эти силы взаимодействия по их величине и по системам, образующимся в результате этих взаимодействий.

1. Отсутствие или очень малое взаимодействие между атомами металлов является причиной того, что эти металлы не образуют гомогенных растворов даже в жидком состоянии и дают расслаивающиеся жидкие фазы (ликвация) из чистых металлов или из очень ограниченных взаимных растворов.

При охлаждении такой системы образуются два затвердевших

слоя, распределяющихся по плотности. Такие системы дают Al—Pb, Al—Cd, Zn—Pb и т. д. Эти пары не используют для создания промышленно важных сплавов.

2. Более сильное взаимодействие между атомами металлов приводит к образованию непрерывных или неограниченных жидких растворов, при кристаллизации которых металлы выделяются в свободном состоянии и не образуют твердых растворов.

Таким образом, полученный сплав представляет собой гетерогенную систему из кристаллов отдельных компонентов.

Для получения жидкого раствора из двух или нескольких металлов вовсе не требуется более высокая температура, чем температура плавления самого тугоплавкого компонента, так как он будет растворяться в другом жидком металле при значительно более низкой температуре. Например, ртуть растворяет золото (т. пл. 1336 К) при комнатной температуре.

Сплавы этого простейшего типа в технике встречаются довольно часто и будут рассмотрены далее подробно.

3. Еще более сильное взаимодействие между атомами металлов приводит к образованию растворов не только в жидком, но и в твердом состоянии. При кристаллизации жидкого раствора из расплава выпадают кристаллы твердого раствора двух или более металлов и сплав получается гомогенным. Такими сплавами являются, например, нержавеющей стали, содержащие хром, никель и другие компоненты в небольших концентрациях, растворенные в железе (γ -модификация). Образование сплавов этого типа также будет рассмотрено подробно.

4. Сильное взаимодействие атомов металлов между собой приводит к образованию *интерметаллических соединений (интерметаллиды)*, имеющих свою собственную кристаллическую структуру и свойства.

Устойчивость интерметаллидов различна, и одни из них могут существовать и в жидкой, и в твердой фазах, а другие только в твердой фазе, распадаясь при высоких температурах.

В сплавах интерметаллиды ведут себя обычно как самостоятельные компоненты, имеющие определенный состав и температуру плавления. Образование сплавов этого типа будет рассмотрено подробно, так как они представляют собой важную группу сплавов.

Следует помнить, что такая систематизация не исчерпывает всего разнообразия сплавов, а включает лишь основные типы, комбинация которых может дать очень сложные системы сплавов, соответствующие реальным случаям.

Общий метод исследования систем основан на правиле фаз Гиббса — Коновалова, главное уравнение которого $C = K + 2 - \Phi$ изменяется следующим образом: $C = K + 1 - \Phi$, так как не рассматривается газовая фаза в системе и поэтому давление всегда считается постоянным. Таким образом, получаемые в дальнейшем диаграммы плавкости будут «изобарами».

Полностью давление как параметр равновесия исключить нельзя, так как температуры плавления чистых компонентов и

систем, образованных из них, зависят, правда в малой степени, от величины давления.

Экспериментальный метод исследования систем, свойства которых зависят от состава, использует физико-химический (термический) анализ, основы которого были разработаны академиком Н. С. Курнаковым.

Простейшая система сплавов (эвтектические сплавы). Металлы образуют жидкие растворы неограниченной концентрации, но не образуют твердых растворов. При охлаждении жидкого раствора из него выпадают кристаллы чистых компонентов и их смесь создает затвердевший сплав. Исходя из правила фаз Гиббса — Коновалова, можно представить следующие возможные состояния такой системы в зависимости от температуры и соотношения концентраций компонентов — на примере системы Bi — Cd:

1) гомогенная система жидкого раствора из Bi и Cd (рис. 150, а), в этом случае число степеней свободы $C = 2 + 1 - 1 = 2$, т. е. и температура и состав раствора могут изменяться независимо;

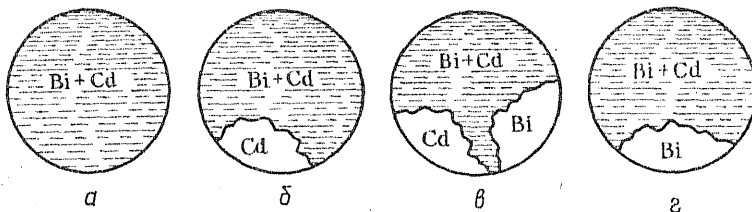


Рис. 150. Фазовые состояния в системе Cd—Bi

2) из общего раствора Bi + Cd могут выпадать кристаллы либо Bi, либо Cd в зависимости от состава (рис. 150, б, г), и системы имеют лишь одну степень свободы: $C = 2 + 1 - 2 = 1$, т. е. температура является функцией концентрации $T = f_1(C)$ или, наоборот, концентрация является функцией температуры $C = f_2(T)$;

3) из общего раствора Bi + Cd одновременно выпадают кристаллы Bi и Cd (рис. 150, в). Система трехфазная и число степеней свободы равно нулю: $C = 2 + 1 - 3 = 0$.

Такая инвариантная система, содержащая жидкий раствор Bi + Cd, кристаллы Bi и кристаллы Cd, может существовать только при строго определенных температуре и концентрации.

Эта система, создающая условия сплошной кристаллизации, называется *эвтектикой*, а температура и состав, определяющие условия ее существования, называются *эвтектическими*. Сплавы этого типа тоже называются эвтектическими.

Функциональные связи между температурой и концентрацией находят экспериментально путем построения диаграмм плавкости. Для этого готовят ряд сплавов определенного состава:

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Компонент А	100	80	60	40	20	0
Компонент В	0	20	40	60	80	100

Каждый сплав в отдельности расплавляют и записывают кривые охлаждения при помощи термографа, регистрирующего изменение температуры во времени (Н. С. Курнаков). Для сплавов 1 и 6 получим кривые охлаждения чистых веществ (рис. 151). Горизонтальная площадка на этих кривых соответствует кристаллизации при температуре плавления. Кривые охлаждения всех остальных сплавов имеют более сложную форму, отражающую процесс кристаллизации сплава. Температура начала кристаллизации сплава ниже температуры кристаллизации чистого вещества А или В (закон Рауля).

Сначала кристаллизуется избыток растворителя и температура понижается в соответствии с изменением состава жидкого раствора, концентрация которого возрастает за счет уменьшения количества растворителя, выпадающего в виде твердых кристаллов (кривые охлаждения 2, 3, 5, рис. 151).

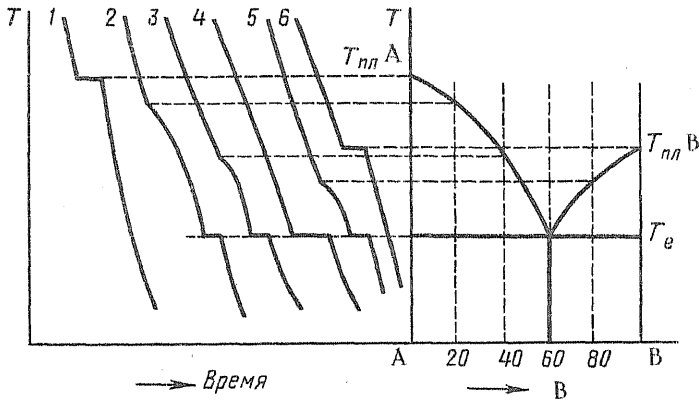


Рис. 151. Построение диаграммы плавкости по кривым охлаждения для эвтектического сплава

При эвтектической температуре (T_e) начинается сплошная кристаллизация расплава, имеющего эвтектический состав, — на кривых охлаждения 2, 3 и 5 появляются горизонтальные площадки, соответствующие этому процессу. Сплав, строго соответствующий эвтектическому составу (кривая 4, рис. 151), кристаллизуется как чистое вещество, образуя площадку кристаллизации при эвтектической температуре T_e , т. е. при наиболее низкой температуре существования жидкой фазы.

Построим по полученным данным диаграмму плавкости в координатах «температура — состав», перенося с кривых охлаждения все особые точки (начало кристаллизации, эвтектика), как это показано на рис. 151.

В качестве примера рассмотрим реальную диаграмму плавкости системы $Bi-Cd$, возможные состояния которой мы уже разбирали по правилу фаз Гиббса — Коновалова (рис. 152). На диаграмме

плавкости показаны область жидкого раствора (I), области кристаллизующихся Вi и Сd из растворов (II, IV) и область эвтектики (III). Пунктирными линиями показаны связи $T=f_1(C)$ и $C=f_2(T)$. Схематически приведены структуры образующихся сплавов. Структура эвтектического сплава (рис. 152, а) состоит из мелких кристалликов Вi и Сd, рост которых был задержан в процессе сплошной кристаллизации при наименьшей — эвтектической — температуре.

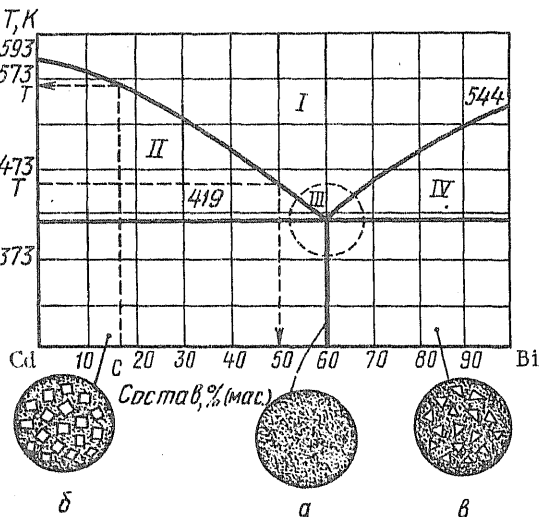


Рис. 152. Диаграмма плавкости Cd—Bi

Структуры (рис. 152, б и в) состоят из довольно крупных кристаллов Вi и, соответственно, Сd, спаянных между собой мелкими кристалликами эвтектики, количество которых уменьшается по мере приближения к чистым металлам. Более крупные кристаллы формировались из жидкой фазы при температурах более высоких, чем эвтектическая.

Сплавы с образованием твердых растворов. *Твердым раствором*, как известно, называется твердое вещество, в кристаллическую решетку которого входят атомы или ионы двух или нескольких компонентов. Образование растворов в твердом состоянии требует большой энергии взаимодействия между атомами металлов для построения общей кристаллической решетки.

Твердые растворы по растворимости компонентов можно разделить на непрерывные твердые растворы (Ag—Au, Cu—Ni) с постепенно меняющейся концентрацией от 0 до 100% и ограниченные твердые растворы, в которых существует предел растворимости одного металла в другом (Cu—Al, Pb—Sn и др.), зависящий от температуры.

По физическому строению их делят на ряд типов, основными из которых являются растворы замещения и растворы внедрения. Растворы замещения образуются между металлами, имеющими близкие атомные радиусы и сходные электронные структуры, а следовательно, и сходные кристаллические формы. Атомы одного металла последовательно заменяют в кристаллической решетке атомы другого металла, и постепенно кристаллическая структура одного металла переходит в структуру другого. Непрерывные твердые растворы относятся главным образом к этому типу.

Так, например, медь имеет гранцентрированную кубическую решетку со стороной куба $a=0,36147$ нм и, образуя непрерывные

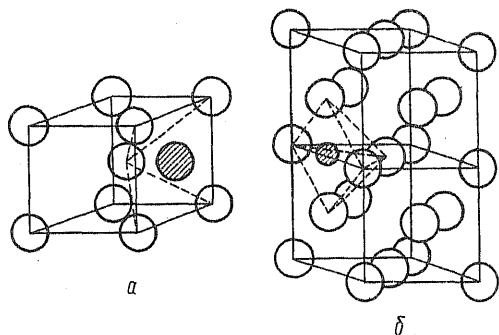


Рис. 153. Проникновение атомов в объемно центрированную кубическую (а) и гранецентрированную кубическую (б) решетки при образовании твердых растворов внедрения

твердые растворы замещения с никелем, постепенно получает структуру ГЦК со стороны куба $a=0,352855$ нм, что соответствует уже чистому никелю.

Растворы внедрения образуются за счет проникновения в кристаллическую решетку данного металла других атомов металлического и неметаллического типов, обычно имеющих меньший атомный радиус, чем атомный радиус основного

металла (матрицы). Условием для образования твердого раствора этого типа является соотношение радиусов

$$r_A \leq 0,57r_B, \quad (10.4)$$

где r_B — радиус атома металла-растворителя; r_A — радиус атома растворяющегося металла. Проникновение посторонних атомов в междоузлия кубических кристаллических решеток показано на рис. 153. Твердые растворы внедрения обычно бывают с ограниченной растворимостью.

Диаграммы плавкости для металлов, образующих непрерывные твердые растворы, строятся по методике, разобранной для эвтектических сплавов. На кривых охлаждения в этом случае площадок не наблюдается, а сущест-

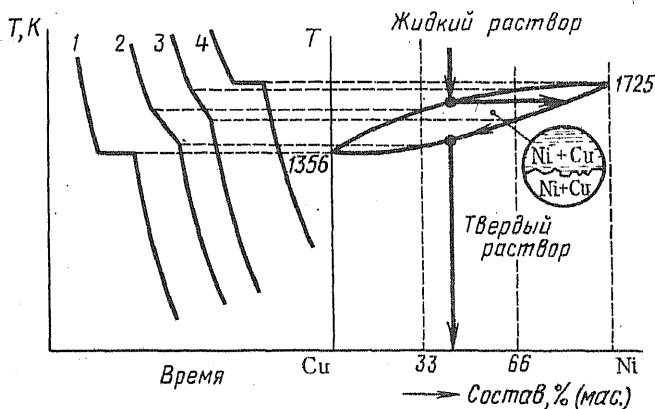


Рис. 154. Построение диаграммы плавкости по кривым охлаждения для неограниченного твердого раствора: 1 — чистая медь; 2 — сплав с 33% никеля; 3 — сплав с 66% никеля; 4 — чистый никель

вуют лишь точки перегиба начала и конца кристаллизации. Растущий кристалл твердого раствора в среде жидкого раствора в зависимости от температуры меняет свой состав и постепенно приближается к составу твердого раствора в конце кристаллизации, что соответствует составу взятого сплава. На рис. 154 показан этот процесс, а также построение диаграммы плавкости Cu—Ni по кривым охлаждения, изменение состава в процессе плавления и отвердевания сплавов в соответствующем интервале температуры и фазовое состояние областей диаграммы плавкости.

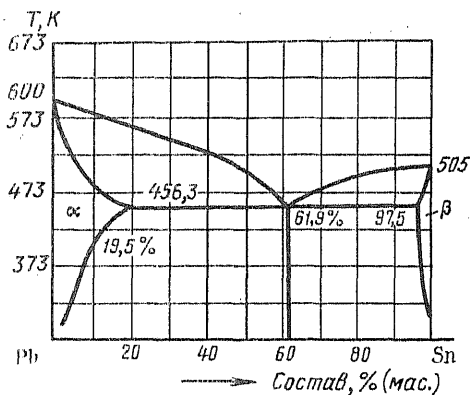


Рис. 155. Диаграмма плавкости Pb—Sn:
 α — твердый раствор олова в свинце; β — твердый раствор свинца в олове

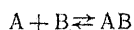
Сплавы такого типа отличаются высокой однородностью — гомогенные сплавы — и постепенным изменением физических свойств с изменением состава.

Диаграммы плавкости для металлов, образующих твердые растворы ограниченной растворимости, представляют собой сочетание двух диаграмм плавкости: диаграммы для непрерывного твердого раствора и эвтектической диаграммы. На рис. 155 представлена реальная диаграмма плавкости Pb—Sn, в которой имеются два твердых раствора (α и β) и эвтектика из этих твердых растворов в насыщенном состоянии. В начале кристаллизуется твердый раствор олова в свинце (α), который после насыщения образует эвтектику с другим насыщенным раствором (β) свинца в олове. Таким образом, температура насыщения и эвтектическая температура совпадают.

Обычно насыщение твердого раствора, зависящее от температуры, приводит при охлаждении уже затвердевшего твердого раствора к выделению из него кристаллов растворенного вещества, что позволяет при помощи термической обработки придавать этим сплавам особые свойства.

Сплавы с образованием интерметаллических соединений. При больших силах взаимодействия между атомами в жидком растворе двух или нескольких металлов возможно образование устойчивых интерметаллидов, которые могут рассматриваться как новые компоненты сплава.



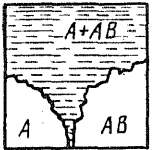

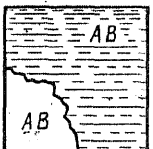
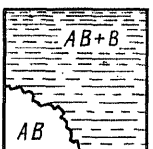
Рассмотрим общий случай образования устойчивого соединения в жидкой фазе и тип диаграммы плавкости для таких систем:






В зависимости от избытка того или иного компонента возможны разные случаи равновесия (табл. 10.4).

Эти случаи равновесия позволяют сразу представить себе диаграмму плавкости системы, имеющей две эвтектические точки и три температуры плавления. Это будут две эвтектические диаграммы

Т а б л и ц а 10.4. Исследования возможных фазовых состояний в системе из двух компонентов с образованием химических соединений

Область на рис 156, а	Состав	Фазовое состояние системы	Число степеней свободы C	Процесс
I	Чистый А		$1 + 1 - 2 = 0$ $T_{пл.А}$	Кристаллизация А при температуре плавления
II	Избыток А		$2 + 1 - 2 = 1$	Кристаллизация А из жидкого раствора А + АВ
III	Избыток А		$2 + 1 - 3 = 0$ $T_{e.1}; (A + AB)$	Эвтектическое состояние (тв. А, тв. АВ, жидкий раствор А + АВ)
IV	Избыток А		$2 + 1 - 2 = 1$	Кристаллизация АВ из жидкого раствора А + АВ
V	Чистый АВ		$1 + 1 - 2 = 0$ $T_{пл.АВ}$	Кристаллизация АВ при температуре плавления
VI	Избыток В		$2 + 1 - 2 = 1$	Кристаллизация АВ из жидкого раствора В + АВ

Область на рис. 156, а	Состав	Фазовые состояния системы	Число степеней свободы C	Процесс
VII	Избыток В		$2 + 1 - 3 = 0$ $T_{e_2}; (B + AB)$	Эвтектическое состояние (тв. В; тв. АВ, жидкий раствор В + АВ)
VIII	Избыток В		$2 + 1 - 2 = 1$	Кристаллизация В из жидкого раствора В + АВ
IX	Чистый В		$1 + 1 - 2 = 0$ $T_{пл.В}$	Кристаллизация В при температуре плавления

плавкости с общей ординатой, соответствующей составу интерметаллида. На рис. 156, а приведена диаграмма плавкости сплава этого типа и на ней показаны состояния по табл. 10.4.

Если получающееся соединение частично растворимо в исходных компонентах А и В и они частично растворимы в нем, то получается более сложная диаграмма, соответствующая двум диаграммам ограниченных твердых растворов (см. рис. 155) с общей ординатой, соответствующей составу интерметаллида (рис. 156, б).

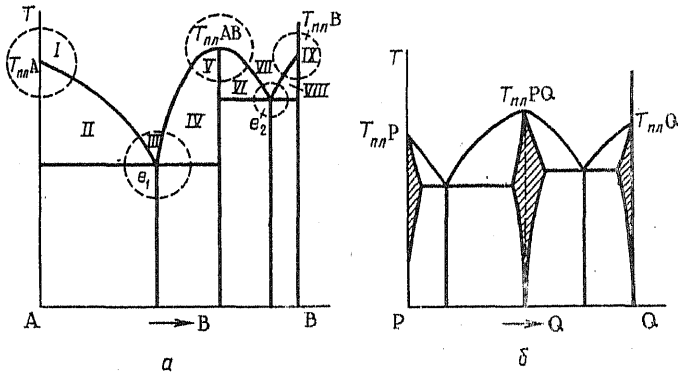


Рис. 156. Диаграммы плавкости с образованием интерметаллидов:

а — без образования твердых растворов; б — с образованием ограниченных твердых растворов

Методика исследования таких диаграмм плавкости остается прежней, но количество сплавов (шкала), необходимое для построения столь сложных диаграмм плавкости, неизмеримо возрастает.

Характер соединений, возникающих при образовании сплавов металлов, зависит от расположения компонентов в периодической системе Д. И. Менделеева. В соединения с металлами могут вступать не только металлы, но и неметаллы с относительно низкой электроотрицательностью (ЭО), такие, как углерод, кремний, бор, азот, фосфор, сера и даже кислород.

Типичные интерметаллиды образуются между металлами, расположенными в разных группах периодической системы элементов.

Образование интерметаллидов выходит за рамки обычных представлений о химической связи и их устойчивость определяется соотношением между числом атомов и числом электронов проводимости (Юм-Розери). Каждому такому сочетанию соответствует своя кристаллическая структура, определяющая свойства интерметаллидов, — электрическую проводимость и теплопроводность, пластичность, снижающиеся при образовании такого типа соединений.

Реальные диаграммы плавкости, используемые для выбора промышленных сплавов, естественно, гораздо сложнее и представляют собой сочетание рассмотренных диаграмм плавкости. Диаграммы плавкости — частный случай диаграмм «состав — свойство», в которых в качестве «свойства» изучаются температуры фазовых превращений. Вообще на диаграммах «состав — свойство» можно проследить изменение физико-механических свойств (σ , δ) и физических свойств (удельное сопротивление, теплопроводность сплавов в зависимости от состава).

Рассмотренные методы изучения гетерогенных систем, образованных двумя металлами, взятыми в различных соотношениях (состав), основаны на общих термодинамических законах (правило фаз) и могут быть распространены на любые системы из двух компонентов (оксиды, галиды, сульфиды, органические соединения). Так, например, хлориды калия и натрия образуют эвтектическую систему сплавов, сульфиды железа и марганца — твердые растворы, а оксид алюминия с оксидом кальция дают сложную диаграмму плавкости, содержащую несколько химических соединений между компонентами (алюминаты кальция).

Увеличение числа компонентов до трех приводит к образованию пространственных диаграмм плавкости, а для систем, содержащих более трех компонентов, требуется уже r -мерное пространство. Обычно в этих случаях рассматриваются частные решения при постоянном содержании нескольких компонентов.

Образование сплавов в твердом состоянии. Относительная подвижность атомов металлов в кристаллах при температурах, близких к температуре плавления (0,6—0,7 температуры плавления), может при наличии физического контакта между поверхностями прикасающихся металлов привести к образованию «сплавов» даже в твердом состоянии за счет развития процессов диффузии. Эти

процессы в настоящее время широко применяются в технике и современной технологии.

Так, например, очищенные от слоя оксидов поверхности двух металлических деталей при нагреве в вакууме до температуры, равной 0,7 от температуры плавления, при сжатии образуют между собой соединение двух частей или деталей — диффузионная сварка в вакууме. При исследовании стыка соединения под микроскопом мы видим взаимное проникновение атомов соприкасающихся поверхностей с образованием твердых растворов или даже с образованием интерметаллидов, что, вообще, говоря, нежелательно, так как они могут образовывать хрупкие прослойки. Регулируя время диффузии, этого можно избежать.

Другой пример — контактное плавление, которое используется при пайке металлов без флюсов и без припоя. Если сжать и нагреть поверхности меди и серебра, то в результате взаимной диффузии атомов серебра и меди между ними образуется легкоплавкая эвтектика и возникает спай, толщину которого можно регулировать температурой и временем нагрева. Если температура нагрева ниже, чем температура плавления эвтектики, то спай не образуется.

Процессы образования сплавов различного типа наблюдаются и при вакуумном напылении на подложку двух или нескольких металлов одновременно (нанесение припоев для пайки ответственных деталей). За счет развития диффузионных процессов получают сплавы методами порошковой металлургии.

Растворы газов в металлах. Металлы могут растворять в себе газы, атомы которых имеют непарные электроны. Атомы инертных газов (He, Ne, Ar) в металлах не растворяются, так как их электронные конфигурации имеют устойчивую форму. Атомы газообразных веществ, имеющие непарные электроны, в свободном виде объединяются в молекулы (H_2 , O_2 , F_2 , N_2 и т. д.), поэтому до процесса растворения они должны перейти в атомарное состояние. Галогены и кислород, обладая высокой электроотрицательностью, образуют с металлами устойчивые соединения с ионной или ковалентной полярной связью, не способные растворяться в металлах.

Однако субоксиды и оксиды низшей степени окисления *d*-металлов образуют растворы в металлах, особенно в жидком состоянии.

Такие металлы, как серебро, могут растворять некоторое количество газообразного кислорода и выделять его при нагревании в свободном виде. В основном в металлах растворяются водород и азот. Если они не образуют с металлом устойчивых соединений (гидриды, нитриды), то растворимость их описывается законом Сиверса:

$$[A] = k_T p_{A_2}^{0,5}, \quad (10.5)$$

где $[A]$ — концентрация растворенного газа в атомарном состоянии (выражается обычно в $см^3$ н.у./100 г Me); k — константа растворимости, зависящая от температуры; p_{A_2} — парциальное давление молекулярного газа над поверхностью металла.

Так как суммарная разность энтальпий растворения газов больше нуля (расход энергии на диссоциацию молекул газа), то при повышении температуры растворимость газов в металлах, которые с ними не образуют устойчивых соединений, растет. Растет она и с увеличением давления газа над поверхностью металла [уравнение (10.5)]. При изменении фазового состояния, например при плавлении, растворимость изменяется скачкообразно.

Резкое снижение растворимости газа при процессе кристаллизации вызывает появление несплошностей в металлах при литье и сварке (поры, трещины, раковины). Подробно с этими явлениями можно ознакомиться в специальной литературе.

10.4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С ЭЛЕМЕНТАРНЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ, КИСЛОТАМИ, ЩЕЛОЧАМИ И ВОДОЙ

Металлы, полученные из природных соединений различными металлургическими процессами, идущими с затратой энергии, обладают значительной свободной энергией и поэтому являются восстановителями.

Металлы могут реагировать с элементарными окислителями, которыми являются неметаллы, обладающие большими электроотрицательностями, — кислород, сера, галогены.

Взаимодействие свободных металлов с элементарными окислителями можно было бы использовать для определения их химической активности, оценивая ее или по изменению энтальпии (ΔH^0), или, точнее, по изменению энергии Гиббса (ΔG^0) при соответствующих условиях.

Однако на химическую активность металла оказывает влияние химическая активность самого элементарного окислителя (O_2 , F_2 , Cl_2 и т. д.) и поэтому мы можем определить только относительную активность к данному окислителю.

Кроме того, металлы, проявляющие различные степени окисления, выделяют различное количество энергии при образовании соединений разных степеней окисления. Как правило, при образовании соединений низшей степени окисления выделяется наибольшее количество энергии (см. гл. 12) на одну валентность. Для оценки относительной химической активности, например к кислороду, мы должны учитывать не общее изменение энтальпии, а ее изменение, приходящееся на 1 единицу степени окисления (валентность) или на 1 отданный в реакции с кислородом электрон.

В табл. 10.5 приведены разности энтальпий ΔH^0 оксидов различных металлов и разности энтальпий, рассчитанные на 1 единицу степени окисления, по возрастанию которой металлы располагаются в ряд активностей, в основном совпадающий с рядом электродных потенциалов или рядом напряжений (см. табл. 9.2).

Данные таблицы относятся к стандартным условиям, а при высоких температурах некоторые близко расположенные металлы могут меняться своими местами.

Взаимодействие с кислотами, щелочами и водой у металлов

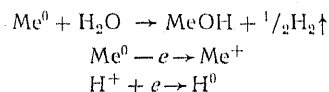
Таблица 10.5. Разности энтальпий образования оксидов некоторых металлов

Металл	Оксид	$-\Delta H^0$, кДж/моль	$-\Delta H^0$, кДж/элект- рон	Металл	Оксид	$-\Delta H^0$, кДж/моль	$-\Delta H^0$, кДж/элект- рон
Ca	CaO	635	317,5	K	K ₂ O	363,2	181,6
Mg	MgO	600	300	Zn	ZnO	350,6	175,3
Li	Li ₂ O	596	298	V	V ₂ O ₅	1552	155,2
Be	BeO	596	298	Sn	SnO ₂	580,8	145,2
Al	Al ₂ O ₃	1675	279,1	Fe	FeO	264,8	132,4
Ti	TiO ₂	940	235	Co	CoO	239,3	119,6
Na	Na ₂ O	415	207,5	Ni	NiO	239,7	119,8
Mn	MnO	384	192,0	Pb	PbO	218	109
Cr	Cr ₂ O ₃	1135	189,1	Cu	Cu ₂ O	173,2	86,6

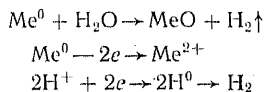
различной активности будет отличаться друг от друга в зависимости от их размещения в периодической системе Д. И. Менделеева, что и будет рассмотрено в последующих главах, посвященных свойствам *s*-, *d*- и *p*-металлов, но общие закономерности существуют.

Рассмотрим некоторые типичные случаи взаимодействия с активными средами.

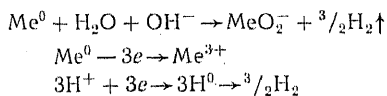
1. Металлы высокой химической активности (сильные восстановители) могут разлагать воду с вытеснением водорода при комнатной температуре:



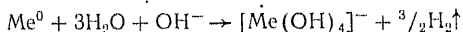
Менее активные металлы вступают в реакцию с водой при нагревании, образуя гидроксиды или оксиды:



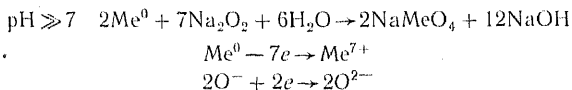
2. Со щелочами могут реагировать металлы, дающие амфотерные оксиды или обладающие высокими степенями окисления, в присутствии сильных окислителей. В первом случае металлы образуют анионы своих кислот. Например:



Соли амфотерных гидратов обычно в водных растворах образуют комплексные анионы, в которых лигандами являются ионы гидроксила:

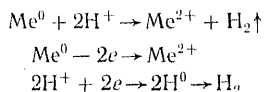


Металлы с переменными степенями окисления также могут образовывать растворимые соли кислот, соответствующие высшим степеням окисления данного металла. Эти реакции идут в присутствии сильных окислителей (обычно пероксида щелочных металлов):



Такие реакции характерны для V, Nb, W, Mn, а также для других металлов, имеющих высшие степени окисления.

3. С кислотами металлы реагируют различно в зависимости от активности самого металла и окислительных свойств кислоты. Наиболее типичная реакция для свободных металлов и кислот:

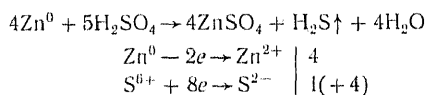


В этой реакции окислителем является ион H^+ , принимающий на себя электроны металла.

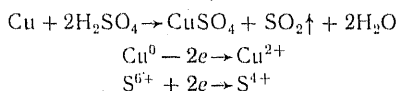
Если в кислотах атомы неметаллов, их образующие, будут иметь высокие степени окисления, то металлы могут восстанавливать кислоты до различных степеней окисления, сами при этом окисляясь до ионного состояния:

а) в растворах галогеноводородов окислителем является только ион H^+ или H_3O^+ ;

б) серная кислота сама может восстанавливаться или до S^{2-} , или, чаще, до S^{4+} . Степень восстановления зависит от активности металла, концентрации кислоты и температуры. Например:



В этой реакции не все молекулы H_2SO_4 являются окислителями, а только одна. Концентрированная серная кислота с малой концентрацией ионов H^+ может при нагревании окислять металлы, которые в ряду активности не могут вытеснить водород:

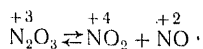


Окислителем является одна молекула серной кислоты;

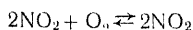
в) азотная кислота является сильнейшим окислителем, как и ее соли. Атом азота $\text{N } 2s^2 2p^3$ не может иметь степень окисления +5, так как он не имеет свободных орбиталей, но s -электроны атома азота могут образовать неустойчивую связь еще с одним атомом кислорода, и в этом состоянии азот проявляет себя как очень сильный окислитель. Продуктами восстановления соединений,

соответствующих оксиду N_2O_5 , могут быть NO_2 , N_2O_3 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 .

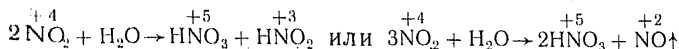
N_2O_3 неустойчив, при небольшом нагревании диспропорционирует:



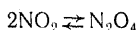
NO_2 — устойчивое соединение и NO легко переходит в него, окисляясь кислородом воздуха:



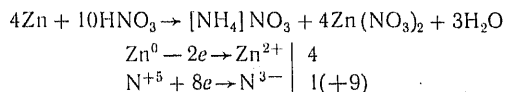
NO_2 , растворяясь в воде, образует две кислоты с различными степенями окисления:



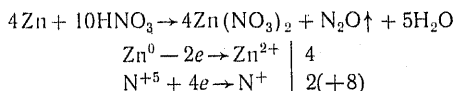
При пониженных температурах (около 273 К) диоксид азота переходит в димер:



Взаимодействие металлов с таким сильным окислителем, как азотная кислота, может приводить к образованию продуктов с разными степенями окисления азота: активные металлы восстанавливают азот до NH_3 и его комплексного иона — аммония:

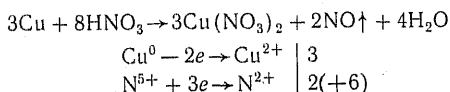


Из 10 молекул азотной кислоты лишь одна выступает как окислитель. При нагревании реакция идет иначе:

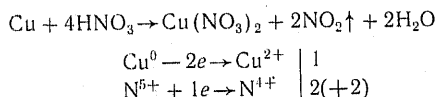


Из 10 молекул азотной кислоты две молекулы выступают как окислители.

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



или



Окислительную способность азотной кислоты можно усилить, добавив к ней соляной кислоты («царская водка») или HF. Эти смеси растворяют самые пассивные металлы (Au, Pt).

10.5. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И ОБЩИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИХ В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ

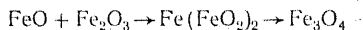
Природные соединения металлов — руды. Вследствие высокой активности большинство металлов в природе встречается в соединениях в виде положительных ионов или положительных центров соединений с ковалентной полярной связью.

Только металлы с малой химической активностью, такие, как медь, серебро, ртуть, золото и платина, встречаются в природе в свободном состоянии, в виде вкраплений в горные породы (кварц и т. д.), или в результате разрушения горных пород в россыпях (золотоносные пески). Иногда эти металлы встречаются в значительных массах — самородки.

В природе металлы образуют соединения с различными окислителями (O, S и др.) и по этому признаку классифицируют руды — горные породы, из которых извлекают металл.

Оксидные руды. В соединениях с кислородом встречаются многие металлы — железо, алюминий, хром, вольфрам, марганец, олово и ряд других. Оксиды металлов могут образовывать соединения между собой, если они находятся в различных степенях окисления, или с оксидами неметаллов, образуя соли. Примером простых оксидных руд могут служить Fe_2O_3 — гематит, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ — гетит, Al_2O_3 — боксит, TiO_2 — рутил, MnO_2 — пиролюзит, Mn_2O_3 — браунит, SnO_2 — касситерит и многие другие.

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



Fe_3O_4 — магнетит — «смешанный» оксид или соль двух оксидов железа различной степени окисления. Соединения типа $RO \cdot R_2O_3$ — шпинели — встречаются довольно часто ($FeO \cdot Cr_2O_3$ — хромистый железняк; $MgO \cdot Al_2O_3$ — магнезиальная шпинель), причем все они обладают сходной кристаллической структурой.

Могут быть и другие сочетания: Mn_3O_4 — гаусманит — имеет структуру соли другого типа Mn_2MnO_4 или $2MnO \cdot MnO_2$; $PbCrO_4$ — желтая хромовая руда; $FeTiO_3$ — ильменит и т. д. Соединения оксидов металлов с оксидами неметаллов также следует рассматривать как соли определенных кислот.

Карбонатные руды $MeCO_3$ легко переходят в оксидные, разлагаясь при нагревании. Рудами такого типа являются $CaCO_3$ — мрамор, мел, известняк; $MgCO_3$ — магнезит; $FeCO_3$ — шпатовый железняк или сидерит; $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ — малахит.

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

Силикатные и алюмосиликатные руды очень трудно поддаются переработке ввиду их большой устойчивости. Например, полевошпат ортоклаз $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ имеет очень сложное строение. Продукты «выветривания» ортоклаза — каолинит, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, кварцевый песок и поташ K_2CO_3 . Из алюмосиликатных руд добывают только те металлы, которые в других соединениях не встречаются. Например, бериллий получают из минерала берилл $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; переводят алюмосиликаты в галиды, затем разделяют их и, наконец, выделяют металл.

Сульфидные руды образуют очень многие металлы, так как сера является довольно сильным элементарным окислителем (ЭО 2,58). Сульфидные руды: FeS_2 — железный колчедан; $Cu_2S \cdot FeS_2$ — медный колчедан; MoS_2 — дисульфид молибдена (молибденит); ZnS — цинковая обманка; PbS — свинцовый блеск и др. Обычно сульфидные руды полиметаллически, т. е. содержат несколько металлов одновременно, поэтому получение металлов из них всегда связано с разделением (обогащение).

Сульфидные руды часто загрязнены мышьяком, образующим с металлами арсениды ($NiAs$; $CoAsS$).

Галидные руды: $NaCl$ — каменная, или поваренная, соль; KCl — сильвин; $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — карналлит — двойная соль калия и магния. Они используются главным образом для получения легких активных металлов.

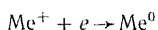
Вообще же с галогенами дают соединения все металлы, включая и самые пассивные ($AuCl_3$, $PtCl_4$); галиды различных металлов используются в металлургии в качестве промежуточных продуктов (выделение титана из рутила).

Прогрессирующая добыча металлов, особенно в последние десятилетия XX в., существенно сказалась на природных ресурсах сырья. Богатые металлом руды, расположенные вблизи металлургических центров, оказались выработанными, новые месторождения руд, разведанные геологами, находятся обычно далеко от места их переработки. Поэтому в переработку идут руды с пониженным содержанием металла и с нежелательными примесями, что сильно удорожает получаемый металл. Уже сейчас резко ощущается дефицит некоторых руд, например бокситов, для получения алюминия и высококачественных железных руд, не говоря уже о медных, цинковых и никелевых рудах. Таким образом, перед металлургами возникает задача разработки технологии извлечения металлов из более бедных руд (убогих), что, в свою очередь, связано с большей энергоемкостью металлургических процессов.

Так, например, алюминий получают из бокситов, после их тщательной химической очистки, путем электролиза, а если его

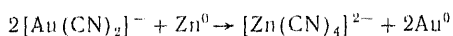
получать из алюмосиликатов (глин), то сначала нужно разрушить эти чрезвычайно прочные соединения, разделить компоненты, переведя их в галиды, и только потом применить электролиз. Это увеличит энергоемкость в несколько раз и удорожит конечный продукт — алюминий. Нельзя осуществить классический доменный процесс на бедных железных рудах, загрязненных рядом нежелательных примесей, и получить высококачественный чугун, из которого производится в настоящее время сталь. Поэтому в решениях XXVI съезда КПСС обращено особое внимание на развитие бездоменного получения железа и стали.

Общие методы получения свободных металлов. Все методы получения металлов сводятся к процессу восстановления их из ионного состояния:

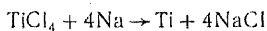
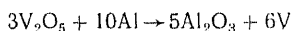


Восстановление металлов сопровождается значительной затратой энергии (см. табл. 10.5), которая может быть передана восстанавливаемому металлу различными способами.

1. Вытеснение металла более активным металлом. Этот процесс может происходить в водных растворах — гидрометаллургия. Более активный металл вытесняет другой из ионного состояния:



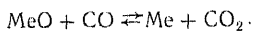
Можно провести этот процесс и при высоких температурах — *металлотермия*. Впервые такой процесс был осуществлен при применении порошка алюминия для восстановления других металлов — *алюминотермия*. Алюминий, магний, кальций, натрий обладают очень высокой химической активностью и могут вытеснять другие металлы из их оксидов или других соединений с большим выделением энергии:



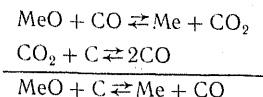
Металлотермический процесс всегда ведет к окислению более высокоактивных металлов для получения менее активных, что нецелесообразно с точки зрения затраты энергии, но применение этого метода для получения редких и дорогих металлов экономически оправдано. Алюминотермический процесс применяется также для сварки и пайки металлов, для воспламенения и т. д.

2. Восстановление металлов газообразными CO и H₂ в присутствии твердого углерода. Восстановление оксидов металлов этими восстановителями идет только при высоких температурах — *пирометаллургия*. Процесс идет в газообразной фазе и присутствие углерода смещает равновесие в сторону восстановления металла, поэтому различают два метода ведения процесса:

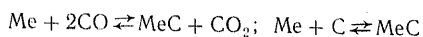
1) «косвенное» восстановление



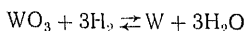
2) «прямое» восстановление



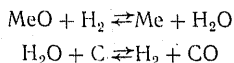
Реакции восстановления углеродом и СО сопровождаются процессами образования карбидов и поэтому в ряде случаев неприемлемы (получение вольфрама). Карбидообразование идет через газовую фазу или непосредственно (диффузия):



Поэтому для получения металлов, чистых от углерода, применяется в качестве восстановителя водород:



Присутствие твердого углерода и в этом случае способствует восстановлению металлов водородом:



Но появление газообразного СО может привести к образованию карбидов.

Методом пирометаллургии получают большое количество различных металлов.

3. Электрометаллургия. Энергию, выделившуюся при образовании какого-либо соединения металла, можно компенсировать электрической энергией, затраченной на электролиз данного соединения. Электролиз можно вести в водных растворах — *гидроэлектрометаллургия*, и в расплавах солей или оксидов при высокой температуре — *пироэлектрометаллургия*.

Электрометаллургическими процессами можно выделить металл любой активности, но только из соединений ионного типа. Ковалентные полярные соединения электролизу не подвергаются (TiCl_4 , ZrCl_4 и др.). Обычно электролизом выделяют металлы высокой активности (Na, K, Be, Mg, Ca, Al), которые другими методами получить практически невозможно (см. также гл. 9).

Металлургическая промышленность помимо обычных литых и деформированных металлов и сплавов выпускает сейчас много новых материалов, необходимых современной технике.

Металлы высокой чистоты обладают улучшенными физическими и механическими свойствами, и поэтому потребность в них возросла. Степень очистки металлов и сплавов определяется количеством содержащихся в них нежелательных примесей: кислорода, водорода, азота, серы, фосфора, иногда углерода.

Содержание серы и фосфора в сталях снижается при электрометаллургическом процессе, извлечением шлаками основного характера, а при вакуумной обработке удаляются растворенные газы —

водород, азот, сильно снижается содержание кислорода. Применяется также продувка выплавленного металла инертными газами (Ar), несущими тонкоизмельченные частицы флюсов.

Сильно повышает качество металла электрошлаковый переплав, переплав в плазматронах, но наиболее высокая степень очистки достигается при переплаве металла электронным лучом в вакууме $10^{-2} - 10^{-3}$ Па. У металлов, переплавленных такими методами, увеличиваются пластические свойства и одновременно прочностные характеристики.

Металлы особо высокой чистоты получают из монокристаллов, прошедших зонную плавку. Зонная плавка применяется также при получении полупроводниковых материалов (германий и кремний) и основана на том, что примеси обладают большей растворимостью в жидком металле, как это видно из диаграмм плавкости (см. рис. 154, 155, 156, б). Создавая в твердом материале узкую прослойку жидкой фазы, медленнодвигающуюся по нему от одного конца к другому, можно, последовательно проведя 4—6 таких операций, извлечь примеси из него и собрать их в один конец, который потом отрезается и идет в отход.

Соблюдая все меры предосторожности, можно получить металлы и другие материалы, содержащие $10^{-8} - 10^{-10}\%$ (мас.) примесей. Естественно, такие материалы очень дороги и употребляются только в исключительных случаях.

Металлические порошки и порошковые материалы. Металлические порошки получают низкотемпературным восстановлением металлов (водород) или разложением их газообразных соединений (карбонилы никеля, железа и других металлов). Порошки металлов смешиваются в определенных соотношениях, спекаются в вакууме или в атмосфере водорода или инертных газов в «штабики», а затем прокаткой переводятся в монолитное состояние или в изделие.

Получение сплавов, минуя процесс кристаллизации из жидкого состояния, позволяет создать материалы с очень интересными свойствами, которые применяются в современной технике.

Редкие и «рассеянные» металлы наша металлургическая промышленность выпускает в значительных количествах. Получение таких металлов сопряжено с большими трудностями, так как их надо извлекать и концентрировать, прежде чем выделять в свободном виде. Однако свойства таких металлов, как лантаноиды (Ce, La и др.), бериллий, рений, оправдывают затраты труда на их получение.

«Композиты», или металлы, армированные высокопрочными нетвердыми кристаллами (углерода, бора, силицида бора), являются очень ценными материалами в машиностроении и их выпуск непрерывно увеличивается. Они позволяют при сохранении прочности конструкции снизить ее массу на 30—40%, что очень важно для летательных аппаратов.

Вопросы и задачи

1. Постройте в условных кривых схему диаграммы плавкости для двух компонентов, образующих систему эвтектических сплавов. Дайте анализ областей, применяя правило фаз Гиббса ($C = K + 1 - \Phi$).

Компоненты системы		$T_{пл}, K$		Эвтектика	
1	2	1	2	$T_{пл}, K$	содержание 2-го компонента, % (мас.)
Sn	Pb	505	600	456	39
Al	Si	933	1703	850	12
Pb	Sb	600	906	523	13
NaCl	KCl	1076	1045	936	55

2. Постройте в условных кривых схему диаграммы плавкости для двух компонентов, образующих систему твердых растворов. Дайте анализ областей, применяя правило фаз Гиббса ($C = K + 1 - \Phi$).

Компоненты системы		$T_{пл}, K$		$T_{крст. для 50\%-ного сплава}, K$	
1	2	1	2	начало	конец
Cu	Ni	1356	1725	1583	1523
Ge	Si	1253	1687	1553	1393

3. Постройте в условных кривых схему диаграммы плавкости для системы из двух компонентов, образующих одно химическое соединение и две эвтектики. Дайте анализ областей диаграммы, применяя правило фаз Гиббса ($C = K + 1 - \Phi$).

Компоненты системы		$T_{пл}, K$					Содержание 2-го компонента, % (мас.)		
1	2	компоненты		химическое соединение	эвтектики		химическое соединение	эвтектики	
		1	2		1	2		1	2
Mg Zn	Ca Mg	923	1123	993	791	718	54 15,57	20	78
		692	923	833	633	603		5	48

Глава одиннадцатая

СВОЙСТВА s-МЕТАЛЛОВ

s-Металлы располагаются в I А- и II А-группах периодической системы Д. И. Менделеева. Они обладают высокой химической активностью и в природе встречаются в многочисленных соединениях, образуя в них положительно заряженные ионы.

Получение этих металлов возможно только электролизом преимущественно расплавленных солей, так как они почти все активно реагируют с водой, образуя растворы гидроксидов — щелочи. Отсюда металлы I А-группы получили название щелочных, а металлы II А-группы — щелочно-земельных, так как их гидроксиды в воде растворяются плохо.

11.1. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Общая электронная формула s-металлов I А-группы s^1 . Предыдущий электронный уровень содержит 8 электронов, а у атома Li только 2. Начиная с четвертого периода атомы этих элементов (K, Rb, Cs) имеют свободные подуровни, заполняющиеся в последующих периодах (*d*, *f*, *g*). Появление свободных электронных подуровней вносит некоторый разрыв в изменение свойств s-металлов I А-группы.

Период	1	2	3	4	5	6	7
IA-группа, s-металлы	$^1\text{H}^*$	^3Li	^{11}Na	^{19}K	^{37}Rb	^{55}Cs	^{87}Fr
Относительная атомная масса	1,008	6,939	22,9898	39,102	85,47	132,96	(223)

Нахождение в природе. Содержание лития в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-3}\%$ (мас.). Литий Li встречается в природе в небольших количествах, сопутствуя в очень малых долях процентов натрию и калию в их соединениях, но образует также и собственные минералы: сподумен $\text{Li Al} [\text{Si}_2\text{O}_6]$, или $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, амблигонит $\text{Li Al} (\text{PO}_4)\text{F}$, или $\text{Li F} \cdot \text{Al} (\text{PO}_4)$. Натрий составляет 2,6% от массы земной коры, встречается в виде солей NaCl в твердом минерале — каменной соли — и в морской воде, тенардит Na_2SO_4 ; глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$; чилийская селитра NaNO_3 ; сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{X} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и в ряде горных пород: альбит $\text{NaAl Si}_3\text{O}_8$ и др.

Калий составляет 2,4% от массы земной коры и также находится в ряде минералов: сильвин KCl карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; в виде селитры KNO_3 ; входит в состав горных пород — ортоклаз $\text{KAl} [\text{Si}_3\text{O}_8]$ и др.

* Водород к s-металлам IA-группы не относится, так как занимает особое положение в периодической системе Д. И. Менделеева.

Рубидий и цезий обычно сопутствуют в небольших количествах натрию и калию в их соединениях.

Получение металлов в свободном виде и их физические свойства. Натрий и калий выделяют электролизом из хлоридов в расплавленном состоянии. Раньше Na получали из расплавленного гидроксида NaOH, но экономически это нецелесообразно.

Схема электролизера для получения свободного натрия из расплава поваренной соли приведена на рис. 157. Жидкий натрий, будучи легче расплава NaCl, всплывает и собирается в сборниках. Аналогично получают калий.

Физические свойства этих металлов изменяются закономерно, как это видно из табл. 11.1.

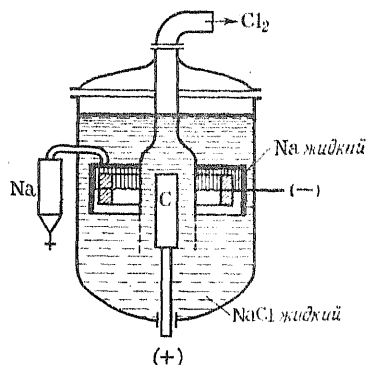


Рис. 157. Схема электролитического получения натрия

Таблица 11.1. Некоторые физические свойства щелочных металлов

Металл	Плотность · 10 ³ , кг/м ³	Кристаллическая структура	Температура, К	
			плавления	кипения
Li	0,534	Объемно центрированная кубическая	461	1613
Na	0,97	То же	371	1163
K	0,86	»	336	1033
Rb	1,5	»	312	969
Cs	1,9	»	301,5	981

Щелочные металлы очень мягкие и пластичные, легко режутся ножом. Поэтому, а также вследствие их колоссальной химической активности они как конструктивные материалы не применяются. В сплавах с другими металлами находят применение литий (модификатор алюминиевых и медных сплавов) и натрий (входит как компонент в антифрикционные сплавы свинца — безоловянистые баббиты). Низкая температура плавления натрия и калия и особенно их эвтектического сплава (285,5 К) позволяет употреблять их как теплоносители в горячих контурах атомных электростанций. Но жидкий металлический сплав Na—K постепенно разрушает стенки теплообменных труб, по-видимому, за счет их растворения.

Для атомов щелочных металлов характерна малая работа выхода электрона, поэтому они используются в электронике как эмиттеры электронов для фотоэлементов, фотоумножителей и преобразователей световых сигналов в электрические (работа выхода $\varphi_0 = 1,81$ эВ для цезия, что соответствует кванту лучистой энергии видимой части света).

Не все щелочные металлы могут быть использованы в условиях высокой радиации. Поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов для этих металлов составляет (10^{-28} м²): Li 67 ± 2 ; Na 0,49; K 1,97; Rb 0,70; Cs 29,0. Таким образом, Li и Cs — весьма сильные поглотители тепловых нейтронов и могут сами становиться активными, т. е. вступать в ядерные реакции.

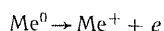
Химические свойства щелочных металлов. Химические свойства элементов определяются строением их атомов и их энергетическими характеристиками. Некоторые свойства атомов приведены в табл. 11.2.

Т а б л и ц а 11.2. Некоторые физико-химические свойства щелочных металлов

Металл	Z	Электронная формула	Радиусы, нм		Потенциал ионизации, В	Электроотрицательность	Электроданный потенциал, В
			A^0	A^+			
Li	3	$1s^2 2s^1$	0,155	0,078	5,37	0,98	-3,02
Na	11	$2s^2 2p^6 3s^1$	0,189	0,098	5,12	0,93	-2,713
K	19	$3s^2 3p^6 3d^0 4s^1$	0,236	0,133	4,32	0,82	-2,92
Rb	37	$4s^2 4p^6 4d^0 4f^0 5s^1$	0,248	0,149	4,19	0,82	-2,925
Cs	55	$5s^2 5p^6 5d^0 5f^0 5g^0 6s^1$	0,268	0,165	3,86	0,79	-2,923

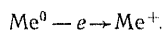
Малые значения первых потенциалов ионизации, большие эффективные радиусы атомов, резко сокращающиеся при образовании иона, — все это предопределяет возрастание химической активности по мере увеличения порядкового номера элемента Z.

Электроны, легко отрываясь от атомов, делают щелочные металлы хорошими ионизаторами и плазмообразователями:



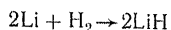
До момента полного отрыва электроны проходят через ряд степеней возбуждения, вызывая образование спектральных серий, а также окрашивая пламя горелки в характерные цвета (Li — в красный, Na — в желтый, K — в фиолетовый), что позволяет легко определить качественно присутствие этих металлов (при совместном присутствии необходимы светофильтры).

При химических реакциях атомы щелочных металлов, легко теряя электроны, проявляют себя как сильнейшие восстановители:

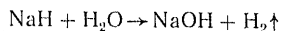


Взаимодействие с элементарными окислителями. По отношению к щелочным металлам все элементы с высокой электроотрицательностью являются окислителями, в том числе и водород.

Гидриды щелочных металлов образуются непосредственным соединением металлов с водородом при нагревании и представляют собой белые кристаллические вещества:



В гидридах ионы щелочных металлов имеют положительный заряд, а ионы водорода — отрицательный H^- . Эти гидриды называют солеобразными. Ввиду непрочности они являются сильнейшими восстановителями. Гидриды щелочных металлов разлагаются водой с образованием гидроксидов и водорода:



Галиды щелочных металлов — соли, кристаллы которых обладают высокой степенью ионности и очень просты по структуре. LiCl , NaCl , KCl , RbCl имеют элементарную кубическую кристаллическую решетку (тип NaCl), а CsCl — объемно центрированную кубическую решетку с координационным числом 8.

При непосредственном образовании галидов щелочных металлов выделяются значительные количества энергии. Кристаллогидраты образует только литий $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и, кроме фторидов, все соли гигроскопичны.

Оксиды щелочных металлов энергично образуются при непосредственном контакте металлов с кислородом воздуха, поэтому щелочные металлы хранят в вакууме или под слоем углеводородов (керосин), но и при этом со временем они покрываются оксидным слоем за счет диффузии кислорода.

Кроме нормальных оксидов щелочные металлы (кроме Li) образуют пероксиды (перекиси) и супероксиды (надперекиси), в которых между атомами кислорода сохраняются ковалентные связи (рис. 158). Эти соединения являются сильнейшими окислителями.

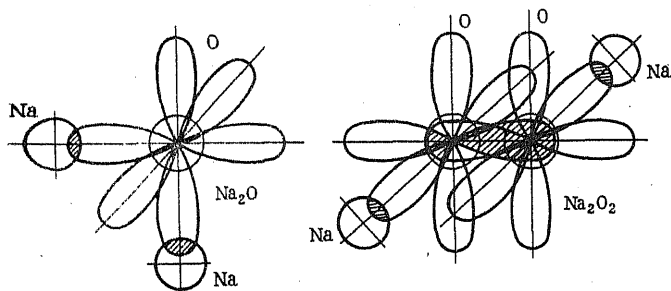
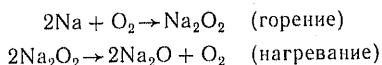


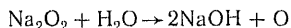
Рис. 158. Схема молекул оксида и пероксида натрия

Образование кислородных соединений натрия идет следующим образом:

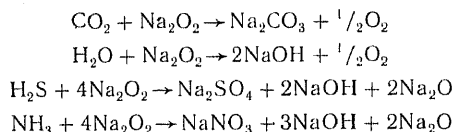


Пероксид натрия представляет собой желтый кристаллический порошок, разлагающийся при длительном хранении. Смеси восстановителей (древесная мука, опилки) с пероксидом натрия воспла-

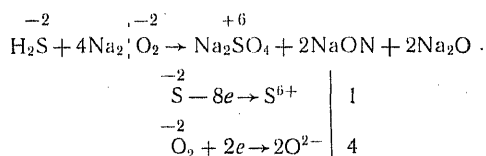
меняются от добавления капли воды и выделяют очень большое количество энергии. Вода разлагает пероксид натрия:



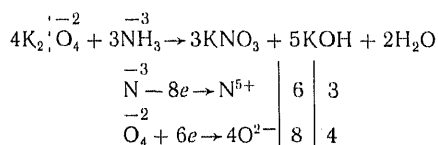
Атомарный кислород является весьма активным. Пероксиды и супероксиды применяют для регенерации воздуха в замкнутых помещениях, в которых должен находиться человек, так как они поглощают и разлагают вредные продукты дыхания. Например:



В окислительно-восстановительных процессах с участием пероксидов степени окисления атомов кислорода изменяются сложно, так как ковалентные неполярные связи между атомами кислорода переходят в ковалентно-полярные или даже ионные. Расчет коэффициентов лучше вести по следующей схеме:

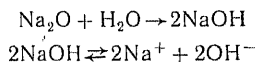


Этот же метод может быть применен и для супероксидов:

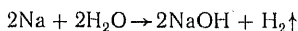


Аппараты для регенерации воздуха с участием пероксидов и супероксидов компактны, но довольно сложны.

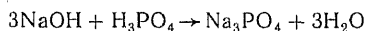
Оксиды щелочных металлов с водой образуют сильные щелочи:



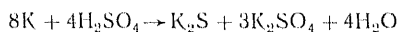
Вследствие высокой химической активности щелочные металлы разлагают воду с образованием гидроксидов:



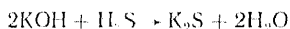
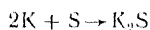
Соли щелочных металлов и их применение. Со всеми кислотами щелочные металлы образуют соли, обычно хорошо растворимые в воде. В основном соли получают в результате реакции нейтрализации. Например:



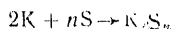
Соли слабых кислот гидролизуются с образованием щелочной среды ($\text{pH} > 7$). Свободные металлы с кислотами реагируют очень бурно (**опасно!**), восстанавливая их до крайних степеней окисления:



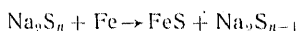
Сульфиды щелочных металлов образуются или непосредственно, или при взаимодействии с сероводородом:



Они хорошо растворимы в воде; их растворы имеют щелочную реакцию за счет гидролиза ($\text{pH} > 7$). Соединяясь с серой, щелочные металлы образуют также полисульфиды:



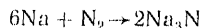
Строение полисульфидов напоминает строение супероксидов, но цепочки атомов серы более сильно развиты (S_8^{2-} и S_{12}^{2-}). Полисульфиды щелочных металлов являются слабыми окислителями:



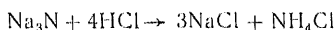
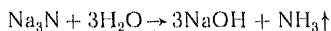
Этими свойствами пользуются при чернении металлов (исправление брака при окисливании).

Гидросульфиды щелочных металлов NaHS , NaHS_n в растворах также обладают щелочной реакцией.

Нитриды щелочных металлов образуются при нагревании непосредственным взаимодействием:



Они непрочны и разлагаются в воде или слабых кислых растворах:



Таким образом, можно рассматривать нитриды щелочных металлов как производные аммиака, но с более высокой поляризованностью σ -связей.

Нитраты NaNO_3 и KNO_3 — сильные окислители, применяются в пиротехнике и для производства черного пороха, в окисляющих составах при обработке металлических поверхностей и для закалочных ванн при термообработке металлов.

Карбонат натрия Na_2CO_3 используется для производства мыла, щелочь NaOH — как обезжиривающее средство и эмульгатор в машиностроении. Входит в состав ряда электролитов для осаждения металлов. Поташ K_2CO_3 применяется меньше, чем Na_2CO_3 , но в основном для тех же целей. Щелочи NaOH и KOH широко применяются в машиностроении для обезжиривания деталей, создания защитных сред, нейтрализации кислых отходов и т. д.

Силикат натрия («жидкое стекло») Na_2SiO_3 применяется как

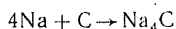
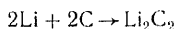
вяжущее вещество при создании форм для отливки металлов, сварочных электродов, входит в состав ряда герметизирующих замазок.

Фосфат натрия Na_3PO_4 в растворах гидролизуеться и поэтому обладает щелочной реакцией. Эти его свойства часто используются в технике. Находят применение также сульфаты натрия и калия и ряд других солей щелочных металлов.

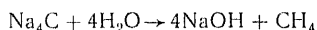
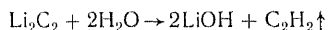
Гидриды щелочных металлов используются как энергичные восстановители при получении ряда металлов.

Были попытки применения гидрида NaNH_2 для создания восстановительной атмосферы при высокотемпературной пайке, однако при этих условиях металл изделия обогащается водородом.

Карбиды щелочных металлов получают при непосредственном взаимодействии с углеродом:



Разлагаются водой и слабыми кислотами с выделением углеводов и гидроксидов металлов или их солей:



Атомы щелочных металлов в карбидах следует считать окисленными (Me^+), а углерод восстановленным (C^-), но степень ионности этих соединений мала.

Фторид лития LiF — компонент флюсов при сварке и пайке алюминевых сплавов. Модифицирующее действие оказывает легированием через шлак или жидкий флюс.

Хлорид натрия NaCl помимо использования в пище широко применяется в металлургии легких и цветных металлов (шлаки и флюсы), входит в состав электролитов, применяемых в машиностроении (электрохимическая обработка). Хлорид калия KCl применяется в металлургии совместно с NaCl , а также часто используется как электролит, не дающий диффузионного потенциала.

Из радиоактивных изотопов щелочных металлов получили применение $^{24}_{11}\text{Na}$ ($T_{0,5} = 14,3$ ч) как индикатор износа трущихся поверхностей и $^{137}_{55}\text{Cs}$ ($T_{0,5} = 3$ года) в дефектоскопии металлов как источник γ -излучения высокой энергии.

11.2. ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Общая электронная формула s-металлов IIА-группы s^2 . Предыдущий электронный слой атомов содержит 8 электронов, а у атома Be только 2. Начиная с атома Ca появляются свободные подуровни (d , f , g), заполняющиеся электронами в последующих периодах. Наличие свободных уровней у Ca, Sr и Ba обуславливает их более высокую химическую активность и отличие физических свойств от Be и Mg.

Период	2	3	4	5	6	7
ПА-группа, s-металлы	⁴ Be	¹² Mg	²⁰ Ca	³⁸ Sr	⁵⁶ Ba	⁸⁸ Ra
Относительная атомная масса	9,0122	24,312	40,08	87,62	137,34	226

Нахождение в природе. Содержание бериллия в земной коре составляет $4 \cdot 10^{-4}\%$ (мас.). Ве встречается в природе в очень небольших количествах, образуя такие минералы, как берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{18}$ или $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$; фенакит Be_2SiO_4 и хризоберилл BeAl_2O_4 или $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Содержание магния и кальция в земной коре оценивается соответственно 2,0 и 3,4% (мас.), стронция и бария значительно меньше. Все эти металлы встречаются в виде своих солей:

галидов: CaF_2 — флюорит или плавиковый шпат; бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; CaCl_2 — в морской воде;

карбонатов: магнезит MgCO_3 ; доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$; мрамор, известняк CaCO_3 ; стронцианит SrCO_3 ; витерит BaCO_3 и др.;

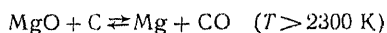
сульфатов: ангидрит CaSO_4 ; гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; каннит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; тяжелый шпат BaSO_4 и др.;

фосфатов: апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{Cl},\text{F})_2$; фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;

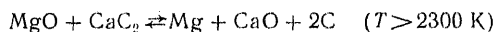
силикатов: волластонит $\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ или диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$; анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, или $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и многие другие минералы.

Получение металлов в свободном виде и их физические свойства. Ввиду высокой химической активности щелочно-земельных металлов чаще всего их получают электролизом расплавленных галидов.

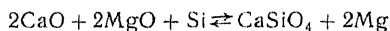
Магний, кроме того, можно выделить термическим путем, восстанавливая его углеродом или карбидом кальция, а также вытесняя его кремнием или ферросилицием:



Равновесие смещается в нужном направлении, так как температура кипения магния низкая (табл. 11.3) и он в парообразном состоянии уходит из системы, конденсируясь при быстром охлаждении:



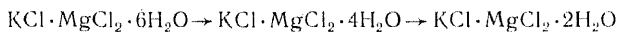
Кремнием вытесняют Mg из жженого доломита:



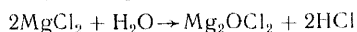
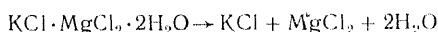
Реакцию ведут в высоковакуумной печи, обогреваемой электричеством.

Для получения чистых металлов электролизом сначала производят подготовку электролитов, обрабатывая минеральное сырье. Так, для получения бериллия берилл $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ разрушают фтором и переводят в комплексные фторбериллаты $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$ или $\text{Ba}[\text{BeF}_4]$. Смесь этих бериллатов после расплавления дает электро-

лит с низкой температурой плавления и хорошей электрической проводимостью. Магний получают электролизом карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, предварительно обезвоживая этот минерал. Вообще это трудная задача, так как гидратная вода уходит постепенно с повышением температуры, а последние молекулы воды могут вызвать гидролиз соли с образованием тугоплавких основных солей:



Последние молекулы воды отнимаются при высокой температуре:



Для подавления гидролиза последнюю реакцию проводят в атмосфере HCl . При электролизе получают чистый магний, так как потенциал разложения $MgCl_2$ ниже, чем KCl . Очистка полученного магния ведется перегонкой в вакууме. Кальций получают также электролизом расплавленного $CaCl_2$ — соли очень гигроскопичной и тоже требующей тщательного обезвоживания.

Физические свойства щелочно-земельных металлов приведены в табл. 11.3.

Таблица 11.3. Физические свойства s-металлов IIА-группы

Металл	Плотность $\cdot 10^{-3}$, $кг/м^3$	Кристаллическая структура	Температура, К			Модуль упругости, $ГН/м^2$	Твердость, $МН/м^2$	σ_B , $МН/м^2$
			превращения	плавления	кипения			
Be	1,85	ГПУ (α) \rightleftharpoons ОЦК (β)	1523	1557	2780	287	600	117—158
Mg	1,74	ГПУ	—	923	1380	44,3	260	11,7
Ca	1,55	ГЦК (α) \rightleftharpoons ГПУ (β) ГПУ (β) \rightleftharpoons ОЦК (γ)	523 723	1124	1755	19,6	167	—
Sr	2,63	ГЦК (α) \rightleftharpoons ГПУ (β) ГПУ (β) \rightleftharpoons ОЦК (γ)	488 878	1041	1653	—	—	—
Ba	3,76	ОЦК	—	983	1773	12,6	—	—

Как видно из данных табл. 11.3, бериллий и магний могут быть использованы как конструкционные металлы, так как обладают довольно высокими механическими свойствами. Их химическая активность не особенно высока, поскольку их атомы еще не имеют свободных электронных уровней, отдаляющих внешние электроны от ядра атома.

Бериллий обладает прочностью легированной стали (~ 120 $МН/м^2$) при плотности $1,85 \cdot 10^3$ $кг/м^3$. Его удельная прочность выше, чем всех других металлов. Поэтому, несмотря на высокую стоимость бериллия и токсичность его паров и соединений, он применяется

в конструкциях летательных аппаратов (естественно, только в тех случаях, когда его нельзя заменить другим металлом или сплавом).

Бериллий используют как чистый, так и сплавы на его основе (США) и, кроме того, как легирующий компонент сплавов. Бериллиевая бронза, содержащая всего 2,5% Be (БрБ-2,5), не уступает по свойствам пружинным сталям и немагнитна. Из нее делают упругие элементы приборов (пружины) и ответственные детали.

Бериллий сообщает БрБ-2,5 высокие антикоррозионные свойства, так как образуется сплав типа твердого раствора.

Магний сильно уступает бериллию как по прочности, так и по температуре плавления. Он химически более активен, чем бериллий, и легко поддается коррозии. Но магний более доступен и широко применяется в самолетостроении для внутрифузеляжных конструкций. Магний употребляется как чистый, так и в сплавах. Сплав (МА8), содержащий 1,5—2,5% Mn и 0,15—0,25% Se, обладает высокими механическими свойствами, которые могут быть еще улучшены механической обработкой (прокат, деформирование). В табл. 11.4 приведены механические свойства чистого магния и этого сплава. Там же приведены свойства чистой меди и бериллиевой бронзы (БрБ-2,5).

Таблица 11.4. Механические свойства магния, его сплава (МА8), меди и бериллиевой бронзы (БрБ-2,5)

Свойства	Магний	МА8	Медь	БрБ-2,5
Предел прочности на разрыв, МН/м ²	11,7	244,5	210,5	510,0
Относительное удлинение, %	40	15	15	30

Кальций, стронций и барий химически очень активны и в свободном виде их использовать нельзя. Кальций иногда входит в сплавы как легирующий элемент и употребляется как активный раскислитель сплавов на основе железа, никеля, меди.

Для щелочно-земельных металлов характерны низкие значения работы выхода электронов, особенно для бария ($\varphi_0 = 2,11$ эВ), поэтому они употребляются как эмиттеры в электронной вакуумной аппаратуре.

Металлы IIА-группы периодической системы Д. И. Менделеева обладают малым поперечным сечением поглощения тепловых нейтронов (10^{-28} м²): Be 0,01; Mg 0,059; Ca 0,43; Sr 1,16; Ba 1,17. Поэтому бериллиевые и магниевые сплавы устойчивы в условиях сильной радиации.

Химические свойства щелочно-земельных металлов. Для оценки химических свойств щелочно-земельных металлов ознакомимся с некоторыми физико-химическими характеристиками атомов этих элементов (табл. 11.5).

Таблица 11.5. Некоторые физико-химические свойства щелочно-земельных металлов

Металл	Z	Электронная формула	Радиусы, нм		Потенциал ионизации, В	Электроотрицательность	Электродный потенциал, В
			A^0	A^{2+}			
Be	4	$1s^2 2s^2$	0,105	0,034	9,3	1,57	-1,847
Mg	12	$2s^2 2p^6 3s^2$	0,162	0,078	7,63	1,31	-2,363
Ca	20	$3s^2 3p^6 3d^0 4s^2$	0,197	0,106	6,25	1,00	-2,866
Sr	38	$4s^2 4p^6 4d^0 5s^2$	0,213	0,127	5,68	0,95	-2,888
Ba	56	$5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$	0,217	0,143	5,21	0,89	-2,905

Как видно из табл. 11.5, у атомов щелочно-земельных металлов на внешнем электронном уровне находится 2 электрона на s -орбиталях и свободны p -орбитали. Поэтому до момента образования химической связи электроны должны перейти в возбужденное состояние, а затем, выравнивая энергию, гибридизироваться ($s-p$ -гибридизация): $s^2 \rightarrow s^1 p^1 \rightarrow q^2$. Поэтому у атомов щелочно-земельных металлов постоянная степень окисления (или окислительное число) $+2$.

Увеличение атомных радиусов, уменьшение потенциалов ионизации и электроотрицательности элементов закономерно изменяется с ростом главного квантового числа n или заряда ядра Z .

Значительное сокращение радиуса иона (заряд $+2$) по сравнению с радиусом атома увеличивает эффективный потенциал иона и создает возможность образования комплексных соединений за счет донорно-акцепторных связей.

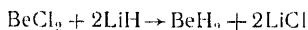
Бериллий, обладающий очень малым радиусом иона (0,034 нм), образует амфотерный оксид.

Внешние электроны атомов щелочно-земельных металлов легко возбудимы. В возбужденном состоянии образуют спектральные серии в видимой части спектра и окрашивают пламя горелки в характерные цвета: кальций — в оранжевый, стронций — в красный, а барий — в травянисто-зеленый. Бериллий и магний характерных цветов в пламени горелки не дают.

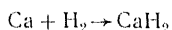
В химических реакциях для всех s -металлов IIА-группы характерна реакция образования ионной связи с потерей двух электронов.

Взаимодействие с элементарными окислителями. Химическая активность s -металлов IIА-группы заметно ниже, чем s -металлов IА-группы, но все металлы IIА-группы сохраняют высокие восстановительные свойства.

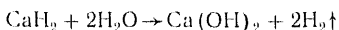
Гидриды s -металлов IIА-группы, как и гидриды металлов IА-группы, получают непосредственным взаимодействием металлов с водородом, но у магния — неустойчивые полимерные гидриды состава $(MgH_2)_x$:



а бериллий образует также неустойчивые гидриды путем обменных реакций. Устойчивы гидриды Ca, Sr и Ba. Гидрид кальция представляет собой белый кристаллический порошок:

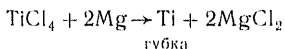


Он используется для определения небольших количеств влаги в моторных топливах и других веществах: навеску топлива смешивают с избытком CaH_2 и измеряют количество выделяющегося при этом водорода:



Гидрид кальция — сильный восстановитель. Строение его ионного типа $\text{Ca}^{2+}\text{H}_2^-$.

Галиды s-металлов IIА-группы — соли с ярко выраженным ионным характером. Образуются при непосредственном соединении (металлы горят в галогенах), а также во многих других реакциях, в том числе и реакциях вытеснения. Например, титан вытесняется из тетрахлорида титана (неполярная жидкость) металлическим магнием или кальцием:



При образовании галидов выделяется значительное количество энергии. Хлориды более летучи, чем фториды. Свойства некоторых галидов s-металлов приведены в табл. 11.6.

Таблица 11.6. Свойства важнейших галидов s-металлов IIА-группы

Металл	Соединение	—ΔH ⁰ , кДж/моль	Плотность · · 10 ⁻³ , кг/м ³	Температура, К	
				плавления	кипения
Be	BeF ₂	1001	2,01	973	—
	BeCl ₂	472	1,90	713	793
Mg	MgF ₂	1009	2,97	1669	2512
	MgCl ₂	630	2,316	986	1685
Ca	CaF ₂	1230	3,18	1633	2773
	CaCl ₂	797	2,51	1043	1873

Фторид бериллия образует гидраты и хорошо растворим в воде. С фторидами щелочных металлов образует комплексные соли типа $\text{Me}^1[\text{BeF}_3]$; $\text{Me}_2^1[\text{BeF}_4]$; $\text{Me}_3^1[\text{Be}_3\text{F}_7]$, так как имеет свободные p-орбитали. При нагревании выше температуры плавления эти соединения можно рассматривать как двойные соли или как их раствор.

Фторид магния тоже склонен к образованию сложных фторидов типа $\text{Me}^{(1)}[\text{MgF}_3]$ и $\text{Me}_2^{(1)}[\text{MgF}_4]$.

Фторид кальция CaF_2 — флюорит, или плавиковый шпат, — в воде очень мало растворим (16 мг на литр при 18°C), но легко образует коллоидные растворы. При высоких температурах исклю-

чительно устойчив химически и применяется как нейтральный компонент шлаков. Со многими соединениями образует легкоплавкие эвтектики. Отсюда и произошло русское название плавиковый шпат.

Хлориды *s*-металлов IIА-группы хорошо растворимы в воде, образуют кристаллогидраты. Особенно жадно присоединяет воду CaCl_2 , который в прокаленном виде используют для осушения атмосферы (эксикаторы), для поглощения влаги из органических жидкостей.

Хлорид магния MgCl_2 применяется для приготовления *цемента Сореля*. При внесении в концентрированный раствор MgCl_2 прокаленного MgO раствор твердеет, очень быстро обращаясь в камень. Если раствором пропитать древесные опилки и ввести MgO , то получается *ксилолит* — материал для полов и других строительных целей. При прессовании с таким раствором древесной стружки получается *фибролит* — звуко- и теплоизолирующий материал. Затвердевание идет за счет гидролиза и образования основных солей (Mg_2OCl_2), нерастворимых в воде. Подобные цементы получаются и с другими солями (MgSO_4).

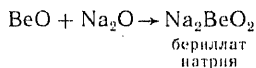
Хлорид кальция CaCl_2 очень хорошо растворим в воде и его концентрированные растворы могут служить теплоносителями (температура кипения до 443 К) или хладагентами в холодильной технике (температура замерзания до 222 К).

Оксиды *s*-металлов IIА-группы образуются непосредственно, т. е. присоединяя к себе кислород с выделением большого количества теплоты. Это очень устойчивые вещества с высокими температурами плавления. Их можно применять как огнеупоры основного характера. Некоторые свойства оксидов *s*-металлов IIА-группы приведены в табл. 11.7.

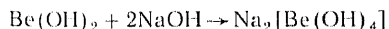
Таблица 11.7. Некоторые свойства оксидов *s*-металлов IIА-группы

Металл	Оксид	— ΔH^0 , кДж/моль	Плотность · · 10 ⁻³ , кг/м ³	Температура, К	
				плавления	кипения
Be	BeO	575,0	3,02	2803	4173
Mg	MgO	610,0	3,65	3073	3873
Ca	CaO	635,0	3,40	2849	3123
Sr	SrO	590,8	—	2703	—
Ba	BaO	558,2	—	2196	—

Оксид бериллия амфотерен. Он образует бериллаты при взаимодействии с оксидами активных металлов при нагревании:

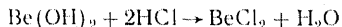


Гидроксид бериллия, получаемый косвенным путем через соли бериллия, в водной среде образует комплексные бериллаты:

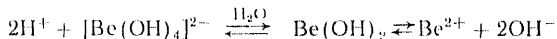


при нагревании они разлагаются: $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Na}_2\text{BeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Гидроксид бериллия может растворяться и в кислотах:

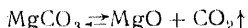


Диссоциация на ионы гидроксида бериллия может быть представлена следующей схемой:

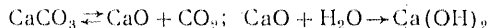


Равновесие смещается в зависимости от pH среды.

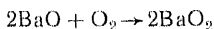
Оксид магния очень трудно растворим в воде, но дает все же щелочную реакцию (лакмус, фенолфталеин). Его гидроксид обладает только основными свойствами. Оксид обычно получают диссоциацией карбонатов при высоких температурах:



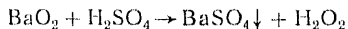
Оксиды кальция, стронция и бария относительно хорошо растворимы в воде, и их растворимость возрастает по мере увеличения Z элемента. Оксид кальция также получают диссоциацией карбонатов при нагревании; взаимодействием с водой его переводят в гидроксид («гасят» — получают гашеную известь):



Начиная с Ca — s-металла 4-го периода — появляется возможность образования пероксидов. Технически важным является пероксид BaO_2 , получающийся при нагревании оксида бария на воздухе или в кислороде:

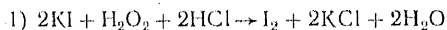


При взаимодействии с кислотой пероксид бария разлагается с выделением пероксида водорода:

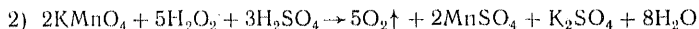


В пероксиде водорода два ковалентно связанных атома кислорода и две полярные связи с атомами водорода (рис. 159).

Пероксид водорода является очень сильным окислителем, но в то же время, взаимодействуя с еще более сильными окислителями, может восстанавливаться. Эта двойственность пероксида водорода в окислительно-восстановительных реакциях может быть показана на следующих двух процессах:



пероксид водорода — окислитель $\text{O}_2^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{O}^{2-}$.

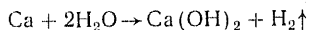


пероксид водорода — восстановитель $\text{O}_2^{2-} - 2e \rightarrow \text{O}_2^0$.

Пероксид водорода легко разлагается и долгое время более чем 45%-ный раствор его (пергидроль) получить не удавалось.

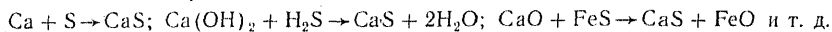
В настоящее время получают 98%-ную H_2O_2 , добавляя к ней стабилизаторы. Пероксид водорода применяется как окислитель в различных отраслях техники.

Гидроксиды Ca, Sr, Ba можно получить прямым взаимодействием металлов с водой при обычной температуре:

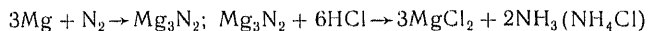


Магний с водой реагирует только при высокой температуре. Бериллий еще более инертен к воде. Щелочно-земельные металлы образуют средние, кислые и основные соли со всеми кислотами.

Сульфиды s-металлов IIА-группы получают различными путями. Это устойчивые соединения — соли, довольно хорошо растворимые в воде:



Нитриды s-металлов IIА-группы получают путем непосредственного взаимодействия. Они напоминают нитриды щелочных металлов, так как тоже разлагаются водой и слабыми кислотами:



Магний очень активно реагирует с азотом воздуха и, если сжечь порошок магния, завернутый в медную сетку, то мы получим два слоя (рис. 160): внешний белый слой представляет собой MgO , а внутренний желтый слой содержит Mg_3N_2 .

Карбиды s-металлов IIА-группы получают непосредственным взаимодействием металлов с углеродом или углеродсодержащими веществами (некоторые углеводороды). Магний образует карбид, соответствующий полностью гибридинзованному атому углерода:

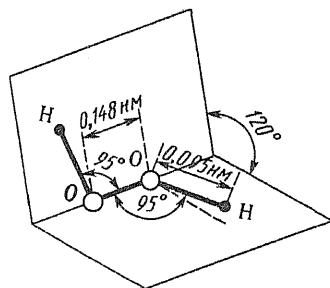
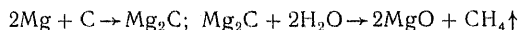


Рис. 159. Строение молекулы H_2O_2

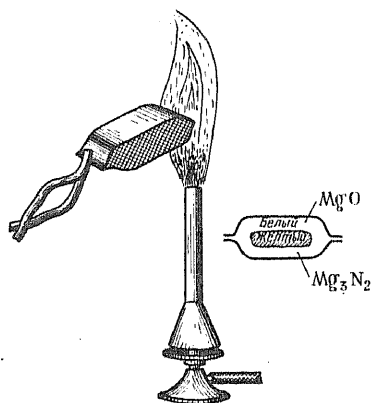
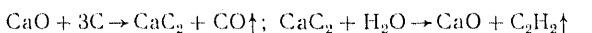


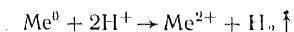
Рис. 160. Окисление порошка магния на воздухе при нагревании

Важный для техники карбид кальция получают из оксида кальция и кокса. В этом соединении атом углерода частично гибридинирован (q^2p^2):

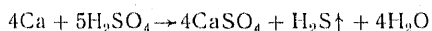


Получение карбида кальция ведется в электропечах, так как эта реакция эндотермична. Карбид кальция — очень сильный восстановитель. Он используется для получения ацетилена C_2H_2 (сварка, резка металлов, химическая промышленность).

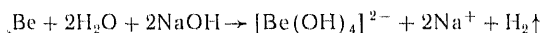
Отношение s-металлов IIА-группы к кислотам и щелочам. Все s-металлы IIА-группы интенсивно вытесняют водород из ионного состояния:



С концентрированными кислородными кислотами эти металлы реагируют тоже, но восстанавливают их до низших степеней окисления:

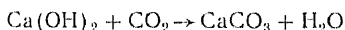


Со щелочами реагирует только бериллий:



Главнейшие соли s-металлов IIА-группы и их применение. Полуобожженный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сохранивший примерно 1 молекулу воды на 2 молекулы CaSO_4 , обладает способностью быстро затвердевать с водой. Этим пользуются для снятия слепков, создания моделей для отливки легкоплавких сплавов и деталей из пластмасс, а также при монтажных работах.

Медленно твердеющим вяжущим веществом является также гашеная известь, затвердевающая в смесях с песком:

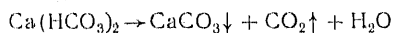


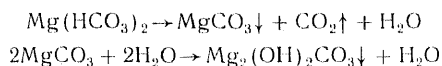
Из других солей s-металлов IIА-группы находит применение BaSO_4 — тяжелый шпат. В очищенном виде он применяется в медицине для рентгенографии, так как очень сильно поглощает рентгеновские лучи. Соли бария ядовиты, но BaSO_4 ничтожно растворим в воде и не оказывает вредного влияния.

Жесткость воды. Жесткость воды определяется содержанием в ней солей s-металлов IIА-группы: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; MgSO_4 ; CaCl_2 и MgCl_2 . При нагревании и особенно при испарении воды эти соли образуют слой накипи, снижающий коэффициенты теплопередачи в охлаждающих и нагревающих системах, что является крайне нежелательным.

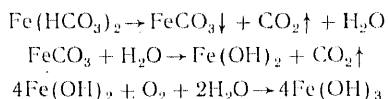
Различают жесткость двух видов: временную и постоянную.

Временная жесткость, устраняемая нагреванием до $70\text{—}80^\circ\text{C}$, обусловлена содержанием солей $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, а также $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. При нагревании протекают реакции:





Распад гидрокарбоната магния сопровождается гидролизом.



Выпадение гидроксида железа (III) окрашивает накипь в желтый цвет.

Постоянная жесткость определяется содержанием устойчивых, неизменяющихся солей: CaSO_4 ; MgSO_4 ; CaCl_2 ; MgCl_2 .

Единица жесткости по ГОСТу — жесткость воды, содержащей 1 миллиграмм-эквивалент Ca^{2+} или Mg^{2+} на 1 л воды или 1 грамм-эквивалент на 1 м³ воды.

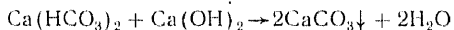
Необходимость удаления солей, создающих жесткость, можно иллюстрировать следующим примером. Прямоточный паровой котел производительностью 500 т пара в 1 ч питается водой с 1 единицей жесткости ГОСТ. Определить количество накипи, оседающей в котле за 1 ч, считая состав накипи за CaCO_3 . Эквивалентная масса CaCO_3 $100/2 = 50$ г/экв.

Расчет очень прост: 500 м³ H₂O содержит 500 г-экв CaCO_3

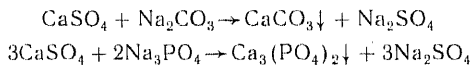
$$500 \cdot 50 = 25\,000 \text{ г} = 25 \text{ кг накипи/ч.}$$

Прямоточный котел, состоящий из системы испарительных трубок, в течение суток выйдет из строя, так как накипь создает пробки внутри трубок и они перегорят в факеле пламени топки.

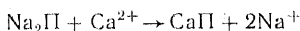
Временная жесткость устраняется предварительным нагреванием питьевой воды или ее кипячением. Гидрокарбонаты выпадают в осадок и отфильтровываются до поступления воды в паровой котел, в радиаторы или водяные рубашки двигателей. Устранение временной жесткости нейтрализацией гидрокарбонатов гашеной известью применяется крайне редко:



Постоянная жесткость устраняется переводом сульфатов и галидов s-металлов IIА-группы в практически нерастворимые карбонаты или фосфаты с их последующей фильтрацией:

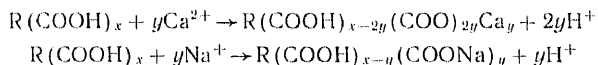


Наиболее удобный метод удаления солей, образующих накипь, — это катионный обмен, впервые изученный на некоторых алюмосиликатах ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$), которые получили название «пермутитов». Реакция обмена может быть схематично записана так:

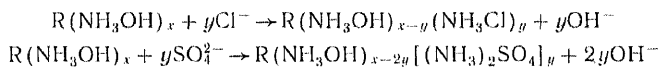


где II — остаток пермутита. Пермутит готовят в виде гранул, из которых делают фильтры и через них пропускают воду. После насыщения пермутита ионами Ca^{2+} его регенерируют, пропуская через него раствор поваренной соли, как это показано на рис. 161.

Наиболее совершенным методом очистки воды является катионный и анионный обмен на полимерных смолах — в воде не остается вообще минеральных веществ (солей). Смолы, сорбирующие катионы, называются *катионитами*. Они представляют собой весьма сложные полимерные радикалы, содержащие карбоксильные группы $\text{R}(\text{COOH})_x$ или $\text{R}(\text{SO}_3\text{H})_x$, которые могут вступать в реакции обмена с катионами:



Смолы, сорбирующие анионы, называются *анионитами*. Они представляют собой полимерные радикалы, содержащие аминогруппы, связанные с водой, ионы гидроксила которых вступают в реакцию обмена с анионами:



Последовательно фильтруя воду через аниониты и катиониты, можно снизить содержание ионов в воде почти до нуля. Регенерация ионообменных смол производится промывкой кислыми и щелочными растворами соответственно.

Для определения жесткости воды необходимо сделать ее анализ и затем рассчитать ее жесткость в единицах ГОСТ, используя понятие эквивалент.

Вопросы и задачи

1. Изобразите схематически структуру пероксида калия K_2O_4 . Напишите уравнение реакции взаимодействия K_2O_4 и H_2S .

2. Один грамм пероксида натрия (Na_2O_2) при разложении водой выделяет при нормальных условиях 108 см^3 кислорода. Определите содержание Na_2O_2 в препарате.

Ответ. 75% (мас.).

3. Избытком гидрида кальция (CaH_2) обработали 100 г моторного топлива. При этом выделилось $22,4 \text{ см}^3$ водорода при н. у. Определите содержание влаги в топливе.

Ответ. 0,018% (мас.).

4. Вода содержит 0,12 г MgSO_4 и 0,234 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ на 1 литр. Определите жесткость воды в единицах ГОСТ.

Ответ. 5 единиц ГОСТ.

5. Каким образом можно непрерывно определять степень чистоты воды?

Ответ. Измерением электрической проводимости.

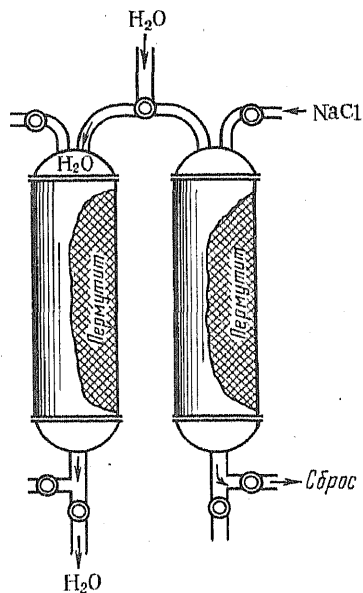


Рис. 161. Схема очистки воды пермутитовыми фильтрами

Глава двенадцатая

ОБЗОР СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЕ *d*-МЕТАЛЛОВ

12.1. ВВЕДЕНИЕ

К *d*-металлам относятся элементы, в атомах которых электронами заполняется подуровень *d* при уже законченном подуровне *s* последующего электронного уровня (см. гл. 2), т. е. все элементы побочных подгрупп (групп В) периодической системы Д. И. Менделеева — всего 30 элементов, расположенных в серединах больших периодов 4, 5 и 6, а также элемент 7-го периода — курчатовий ($Z = 104$), два *f*-элемента 6-го периода — лантаноиды Gd ($Z = 64$) и Lu ($Z = 71$) и два *f*-элемента 7-го периода — актиноиды Cm ($Z = 96$) и Lr ($Z = 103$)*.

Особенно типичными (и важными для современной техники) являются *d*-металлы, располагающиеся в серединах 4, 5 и 6-го периодов.

Заполнение электронами подуровня *d* вместо внешнего подуровня обусловило ряд специфических свойств, закономерно изменяющихся в пределах каждого периода. Между отдельными периодами в пределах электронных аналогий существует различие, вызванное наличием свободных подуровней. Так, например, в четвертом периоде заполняется подуровень $3d$, а в пятом — подуровень $4d$ при свободном подуровне $4f$. В 6-м периоде может появиться еще один свободный подуровень $5g$. Таким образом, при общем порядке заполнения электронами свободного подуровня *d* свойства металлов изменяются сложно, в зависимости от того, какие электронные подуровни вакантны.

Рассмотрим для примера распределение электронов у атомов железа и его электронных аналогов — рутения и осмия (табл. 12.1).

Таблица 12.1. Распределение электронов по уровням и подуровням у атомов железа, рутения и осмия

Ме- талл	Z	n	Электронные уровни и подуровни														
			3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d
Fe	24	4	2	6	6	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ru	44	5	2	6	10	2	6	6	0	2	—	—	—	—	—	—	—
Os	76	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	0	0	2	—	—

* По последним данным, к *d*-металлам можно отнести еще Tb ($Z = 65$); Th ($Z = 90$); Pa ($Z = 91$); U ($Z = 92$); Np ($Z = 93$); Bk ($Z = 97$).

Как видно из табл. 12.1, у атома железа нет вакантных подуровней, что ограничивает возможность возбуждения его электронов; у атома Ru весь подуровень $4f$ свободен, у атома Os два свободных подуровня: $5f$ и $5g$. Поэтому высшее окислительное число железа $+6$, а рутения и осмия $+8$. Достройкой электронных уровней у атомов d -металлов в конечном итоге определяются физические и химические свойства. d -Металлы широко используются в качестве конструкционных материалов. Медь, железо, золото и серебро были известны еще в глубокой древности. Давно используются в технике такие металлы, как Zn, Ni, Co, Mn, Cr и W. Но в последние десятилетия вовлечены в сферу применения Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Re и платиновые металлы. Современные методы металлургии позволили получать эти металлы высокой степени чистоты. Большинство d -металлов было открыто еще в прошлом веке. И только технеций и рений открыты в нашем столетии (Re — в 1924 г. Идой и Вальтером Ноддак; Tc — в 1937 г. получен из молибдена в результате ядерной реакции). Использование d -металлов в качестве конструкционных материалов в современной технике позволило решить ряд сложных технических проблем.

12.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА d -МЕТАЛЛОВ

Физические свойства d -металлов, как и всех элементов, определяются строением их атомов и их «упаковкой» в кристаллических решетках (см. гл. 10). Специфика их свойств определяется тем, что до тех пор, пока вакантный подуровень d не заполнится непарными электронами, т. е. до накопления в нем 5 электронов, радиусы атомов сокращаются; дальнейшее пополнение электронами подуровня заключается в накоплении электронных пар и уменьшении числа непарных электронов, что, в свою очередь, приводит вновь к увеличению радиуса атома.

Атом с наполовину законченным подуровнем d обладает значительной устойчивостью, т. е. его металлические свойства в кристаллическом состоянии уменьшаются, так как снижается число электронов проводимости и все свойства, определяемые металлическими обменными связями, перестают быть характерными: электрическая проводимость, пластичность и прочность кристаллов (см. гл. 10).

Таким строением атома в 4-м периоде обладает марганец Mn; несмотря на малый радиус атома, его металлические свойства резко снижены по сравнению с другими металлами. Свойства его электронных аналогов Tc и Re, находящихся в 5-м и 6-м периодах, тоже отклоняются от характерных для металлов, но в меньшей степени, так как их внешние электроны находятся на более далеких от ядер энергетических уровнях и более подвижны (наличие вакантных уровней). Заполнение электронного подуровня d сопровождается «проскоками» электронов с подуровня s или внутренним возбуждением (Cr, Mo, Nb и т. д.). Однако эти нарушения существенного влияния на физические свойства металлических кристаллов не оказывают.

Т а б л и ц а 12.2. Кристаллические структуры *d*-металлов

Металл	Строение внешнего уровня	Аллотропные модификации				Температура превращения, К
		α	β	γ	δ	
Sc Y	d^1s^2 d^1s^2	Гексагональная решетка плотной упаковки	Объемно центрированная кубическая решетка	—	—	$\alpha \rightleftharpoons \beta$ 1673 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 1733
La	d^1s^2	Гексагональная решетка плотной упаковки	Гранецентрированная кубическая решетка	Объемно центрированная кубическая решетка	—	$\alpha \rightleftharpoons \beta$ 583; $\beta \rightleftharpoons \gamma$ 1141
Ti Zr Hf	d^2s^2 d^2s^2 d^2s^2	Гексагональная решетка плотной упаковки	Объемно центрированная кубическая решетка	—	—	$\alpha \rightleftharpoons \beta$ 1155,5 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 1138 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 2033
V Nb Ta	d^3s^2 d^4s^1 d^3s^2	Объемно центрированная кубическая решетка	—	—	—	— — —
Cr Mo W	d^5s^1 d^5s^1 d^4s^2	То же	—	—	—	— — —
Mn	d^5s^2	Сложная кубическая решетка	Сложная кубическая решетка	Гранецентрированная кубическая решетка	Объемно центрированная кубическая решетка	$\alpha \rightleftharpoons \beta$ 1015 $\beta \rightleftharpoons \gamma$ 1368 $\gamma \rightleftharpoons \delta$ 1407

Tc	d^6s^1	Гексагональная решетка плотной упаковки	—	—	—	—	—
Re	d^5s^2	—	—	—	—	—	—
Fe	d^6s^2	Объемно центрированная кубическая решетка	—	Гранцентрированная кубическая решетка	Объемно центрированная решетка	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 1183 $\gamma \rightleftharpoons \delta$ 1653	—
Ru	d^7s^1	Гексагональная решетка плотной упаковки	—	—	—	—	—
Os	d^6s^2		—	—	—	—	—
Co	d^7s^2	То же	Гранцентрированная кубическая решетка	—	—	$\alpha \rightleftharpoons \beta$ 690	—
Rh	d^8s^1	Гранцентрированная кубическая решетка	—	—	—	—	—
Ir	d^7s^2		—	—	—	—	—
Ni	d^8s^2	То же	—	—	—	—	—
Pd	$d^{10}s^0$		—	—	—	—	—
Pt	d^9s^1		—	—	—	—	—
Cu	$d^{10}s^1$	—	—	—	—	—	—
Ag	$d^{10}s^1$		—	—	—	—	—
Au	$d^{10}s^1$		—	—	—	—	—
Zn	$d^{10}s^2$	Гексагональная решетка плотной упаковки	—	—	—	—	—
Cd	$d^{10}s^2$		—	—	—	—	—
Hg	$d^{10}s^2$	Ромбоэдрическая решетка	—	—	—	—	—

Изменение радиусов атомов d -металлов в зависимости от заполнения подуровня d -электронами показано на рис. 162. Для элементов всех периодов характерен минимум, лежащий приблизительно в середине ряда d -металлов данного периода. Снижение металличности атомов данного элемента сказывается и на строении кристаллической решетки. Типы кристаллических решеток для d -металлов, многие из которых обладают полиморфизмом или аллотропическими модификациями, приведены в табл. 12.2. Как видно из таблицы, низкотемпературные модификации марганца не имеют типичной для металлов структуры, а при высоких температурах его структура приближается к структуре железа.

Плотность твердого тела отражает степень упаковки атомов в кристаллической решетке. Изменение плотности d -металлов в зависимости от Z или от степени заполнения электронами подуровня d приведено на рис. 163 и имеет одинаковый характер для металлов всех трех периодов.

Функцией энергии связи между атомами в кристаллической решетке являются такие физические свойства, как, например, температура плавления кристалла, его деформационная способность, измеряемая модулем нормальной упругости или модулем Юнга.

Изменение температуры плавления d -металлов в зависимости от Z показано на рис. 164. Обращает внимание резкое снижение температуры плавления марганца по сравнению с температурами кипения его электронных аналогов: Tc 4200K; Re 6033K.

Модуль нормальной упругости d -металлов также закономерно зависит от Z или от степени заполнения

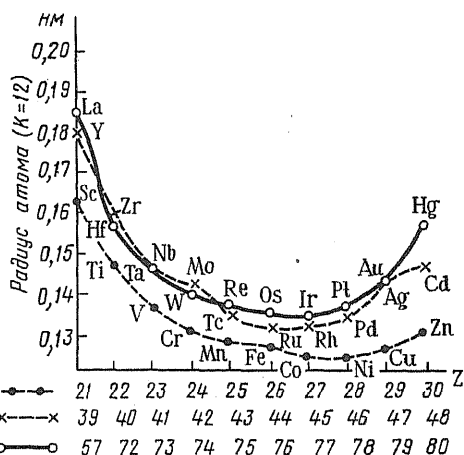


Рис. 162. Изменение радиуса атомов d -металлов в зависимости от порядкового номера Z

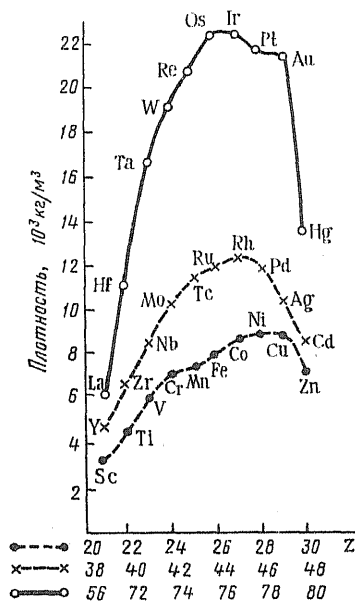


Рис. 163. Изменение плотности d -металлов в зависимости от Z

электронами подуровня *d*. Изменение модуля нормальной упругости в зависимости от *Z* представлено на рис. 165, причем для Мп опять наблюдается резкое отклонение общего закона изменения.

Строение металлического кристалла прежде всего определяет его электрические свойства: электрическую проводимость и электросопротивление, а также работу выхода электронов.

Изменение удельного сопротивления *d*-металлов в зависимости от *Z* приведено на рис. 166. В четвертом периоде наблюдается

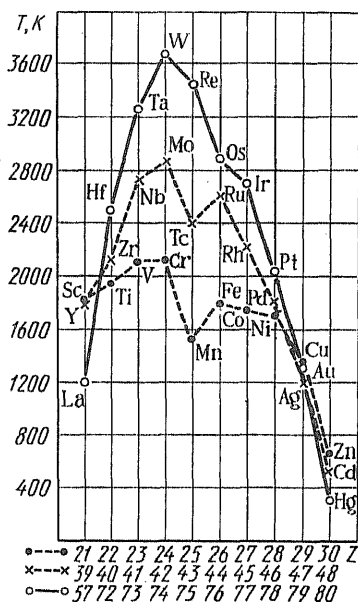


Рис. 164. Изменение температуры плавления *d*-металлов в зависимости от порядкового номера *Z*

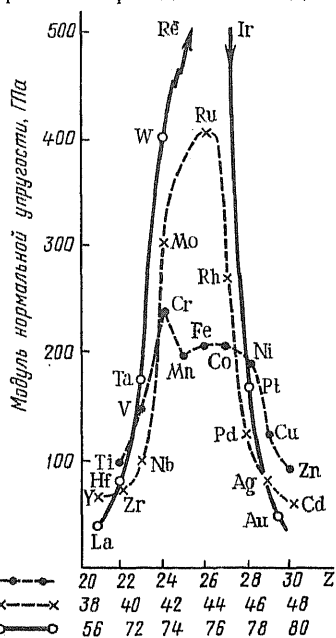


Рис. 165. Изменение модуля нормальной упругости *d*-металлов в зависимости от порядкового номера *Z*

резкий пик для марганца (рис. 166, *a*), в 5-м периоде этот пик для технеция значительно меньше, но появляется второй пик у палладия, который захватывает *s*-электроны на уровень *d*, заканчивая его, и имеет строение $4d^{10}4f^05s^0$. При таком строении атома палладия в его кристаллической решетке концентрация электронов проводимости также мала. В 6-м периоде у рения пик удельного сопротивления еще меньше; он соизмерим с удельным сопротивлением платины — аналога палладия.

Работа выхода электронов у *d*-металлов в зависимости от *Z* представлена на рис. 167. Общий характер изменения сохраняется. Интересно, что наиболее тугоплавкие металлы обладают сравнительно небольшими работами выхода, что позволяет получать значительные токи при термоэмиссии (см. гл. 10).

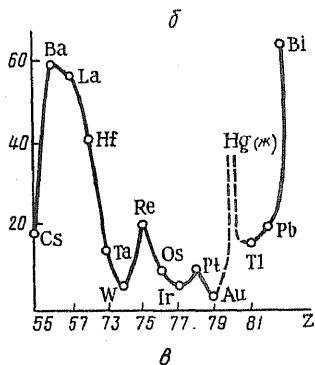
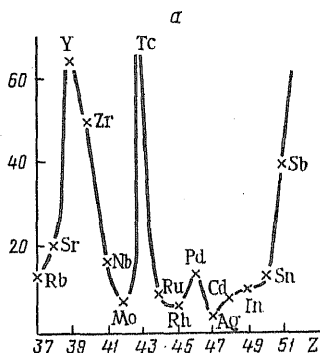
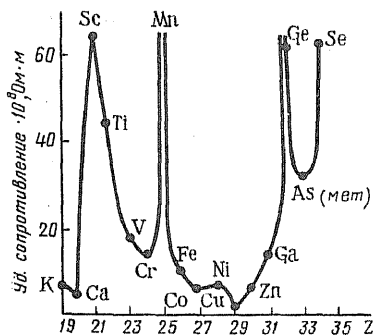


Рис. 166. Изменение удельного сопротивления d -металлов в зависимости от порядкового номера Z : а — четвертого периода; б — пятого периода; в — шестого периода

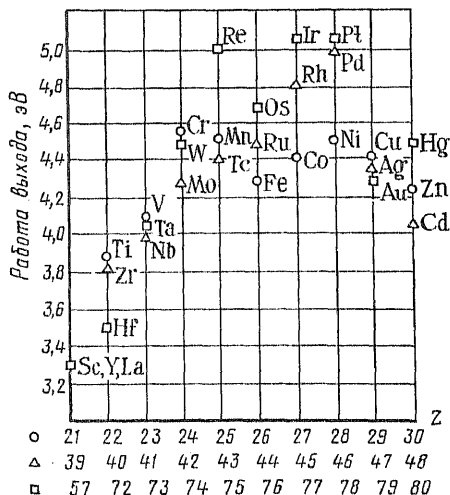


Рис. 167. Работа выхода электронов d -металлов в зависимости от порядкового номера Z

12.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА d -МЕТАЛЛОВ

Химические свойства d -металлов определяются степенью заполнения электронами подуровня d , а также возможностью возбуждения электронов подуровня d и подуровня s для образования валентных связей.

Рассмотрим распределение электронов по энергетическим уровням атомов четвертого периода в их стабильном и возбужденном состояниях и охарактеризуем это распределение суммарным спиновым числом (Σs_i), которое, по существу, показывает число непарных электронов и способность атомов устанавливать химические связи (табл. 12.3).

Отложив по оси абсцисс Z , а по оси ординат Σs_i , мы получим две ломаные кривые для стабильных (1) и для возбужденных (2) атомов s -, p - и d -элементов 4-го периода. Обращает на себя внимание подобие в стабильных состояниях и полное сходство в возбужденном состоянии распределения электронов у d - и p -элементов

Таблица 12.3. Распределение электронов у стабильных и возбужденных атомов элементов 4-го периода

Заполнение подуровня	Элемент	Стабильный			Σs_i	Возбужденный				Σs_i
		3d	4s	4p		3d	4s	4p	4d	
s	K	—	1	—	0,5	—	1	—	—	0,5
	Ca	—	2	—	0	—	1	1	—	1,0
d	Sc	1	2	—	0,5	1	1	1	—	1,5
	Ti	2	2	—	1,0	2	1	1	—	2,0
	V	3	2	—	1,5	3	1	1	—	2,5
	Cr	4	2	—	2,0	5	1	—	—	3,0
	Mn	5	2	—	2,5	5	1	1	—	3,5
	Fe	6	2	—	2,0	6	1	1	—	3,0
	Co	7	2	—	1,5	7	1	1	—	2,5
	Ni	8	2	—	1,0	8	1	1	—	2,0
	Cu	9	2	—	0,5	9	1	1	—	1,5
	Zn	10	2	—	0	10	1	1	—	1,0
p	Ga	10	2	1	0,5	10	1	2	—	1,5
	Ge	10	2	2	1,0	10	1	3	—	2,0
	As	10	2	3	1,5	10	1	3	1	2,5
	Se	10	2	4	1,0	10	1	3	2	3,0
	Br	10	2	5	0,5	10	1	3	3	3,5
	Kr	10	2	6	0	10	1	3	4	4,0

4-го периода (рис. 168). Однако это сходство наблюдается только для d -металлов, заполняющих подуровень d до половины (d^5s^2) непарными электронами. Начиная со структуры (d^6s^2) или с момента появления в подуровне d электронных пар, сходство утрачивается, так как парные электроны подуровня d уже не принимают (обычно) участия в образовании химических связей и высшее окислительное число начинает снижаться.

Для d -металлов, обладающих вакантными уровнями, это снижение задерживается, так как d -электроны, возбуждаясь, могут переходить на вакантные (f, g) подуровни. Этот процесс реализован

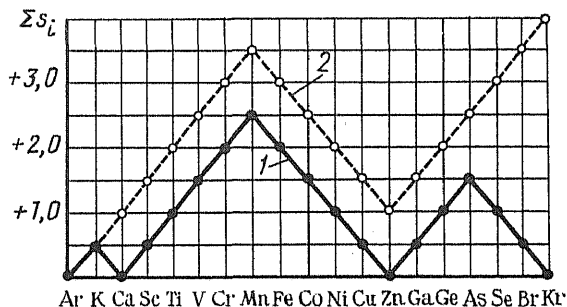


Рис. 168. Суммарное спинное число Σs_i для стабильных (1) и возбужденных (2) атомов d -металлов четвертого периода

в виде соединений RuO_4 и OsO_4 для аналогов Fe, но для остальных d -металлов такие соединения еще не получены. Также не реализованы еще соединения криптона с окислительным числом $+8$, хотя у аналогов Kr они уже имеются (XeF_8 , XeO_4).

Суммарное спиновое число определяет возможные степени возбуждения (или окисления) атома данного элемента:

$$k = \sum s_i 2,$$

где k — окислительное число или степень окисления. Обсуждая данные табл. 12.3 и рис. 168, можно сделать следующие выводы:

1) d -металлы, обладающие небольшим количеством электронов (до 6) в подуровне d , способны вступать в химические реакции с элементарными или сложными окислителями как восстановители и в первую очередь, по-видимому, будут устанавливать химические связи электроны подуровня d ;

2) d -металлы, обладающие электронными парами в подуровне d , имеют меньшие степени возбуждения и их окислительные числа тоже меньше, так как не все электроны подуровня d могут принимать участие в химических реакциях (исключение Ru и Os);

3) d -металлы III, IV, V, VI и VII групп в высших степенях окисления проявляют свойства, подобные свойствам p -элементов соответствующих групп;

4) d -металлы VIII, I и II групп, за исключением Fe и его аналогов, обладают малыми степенями окисления и соединения их проявляют только металлические свойства.

Таким образом, все d -элементы делятся на два семейства — от d^1s^2 до d^5s^2 и от d^6s^2 до $d^{10}s^2$, отличающихся по химическим свойствам. Для первого семейства характерны соединения, соответствующие высшей степени окисления или возбуждения атомов, тогда как для второго семейства эти соединения мало характерны, за исключением аналогов железа Ru и Os, из которых последний встречается в природе в виде солей осмиевой кислоты.

Все соединения d -металлов в зависимости от степени окисления можно разделить на три группы: а) высшей степени окисления ($+4$; $+8$); б) промежуточной степени окисления ($+4$; $+3$); в) низшей степени окисления ($+2$; $+1$) (табл. 12.4).

Соединениям высшей степени окисления свойственны ковалентно-полярные связи, приближающие эти соединения к соединениям p -элементов этих групп.

Галиды и оксиды d -металлов высшей степени окисления имеют неметаллический (кислотообразующий) характер. Например, титан проявляет степени окисления $+4$, $+3$ и $+2$. В свойствах тетрахлорида титана TiCl_4 не проявляется признаков ионной связи: он — легколетучая жидкость ($T_{\text{пл}}=250$ К, $T_{\text{кип}}=419$ К), электрический ток не проводит, молекула обладает тетрагональной симметрией (метан, алмаз). Энергетически образование ионной связи невозможно, так как потенциалы ионизации при последовательном удалении электронов весьма велики: $U_1=6,81$; $U_2=13,6$; $U_3=28,4$; $U_4=45,4$ и $U_5=101,0$.

Таблица 12.4. Степени окисления *d*-металлов 4-го периода

Степень окисления	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	Связь
	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^4s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$	
R^0	Sc ⁰	Ti ⁰	V ⁰	Cr ⁰	Mn ⁰	Fe ⁰	Co ⁰	Ni ⁰	Cu ⁰	Zn ⁰	ионная
R^{1+}	—	—	—	—	—	—	—	—	Cu ¹⁺	—	
R^{2+}	—	Ti ²⁺	V ²⁺	Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	
R^{3+}	Sc ³⁺	Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	(Ni ³⁺)	(Cu ³⁺)	—	
R^{4+}	—	Ti ⁴⁺	V ⁴⁺	—	Mn ⁴⁺	—	—	(Ni ⁴⁺)	—	—	полярная
R^{5+}	—	—	V ⁵⁺	—	—	—	—	—	—	—	
R^{6+}	—	—	—	Cr ⁶⁺	Mn ⁶⁺	Fe ⁶⁺	—	—	—	—	
R^{7+}	—	—	—	—	Mn ⁷⁺	—	—	—	—	—	

Таким образом, образование молекулы $TiCl_4$ идет за счет перекрытия гибридизированных орбиталей атома титана ($d^2s^2 \rightarrow q^4$) и орбиталей атомов хлора. Схема молекулы $TiCl_4$ показана на рис. 169. Гидролиз этого соединения идет в определенных условиях практически необратимо по уравнению

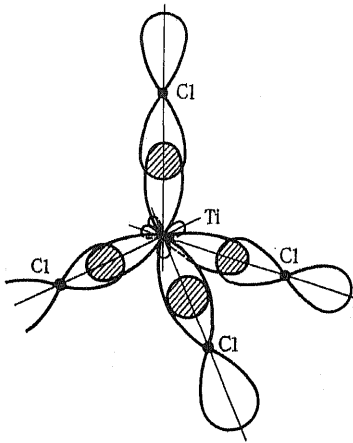
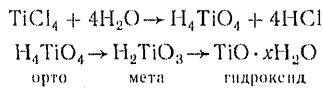


Рис. 169. Схема строения молекулы $TiCl_4$

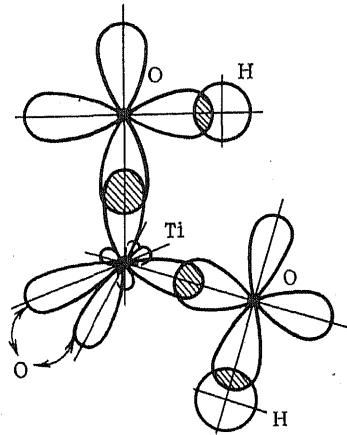
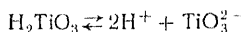
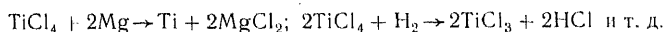


Рис. 170. Схема строения молекулы H_2TiO_3

Молекула метатитановой кислоты (рис. 170) — полярная и способна диссоциировать в водных средах (хотя эта способность ничтожно мала):

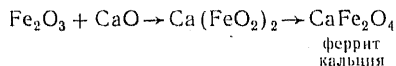


Соединения *d*-металлов высшей степени окисления в химических реакциях могут выступать как окислители, так как их устойчивость уменьшается, а следовательно, окислительная активность увеличивается от подгруппы титана к подгруппе железа. В частности, тетрахлорид титана можно рассматривать как окислитель:

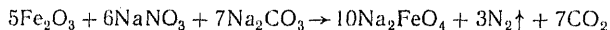


Наблюдается большое сходство между соединениями титана высшей степени окисления и соответствующими соединениями *p*-элементов IV группы.

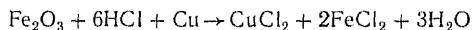
В соединениях промежуточной степени окисления сохраняется значительная доля ковалентно-полярной связи, т. е. процент ионности связи у них невысок. Так, например, Ti_2O_3 кристаллизуется по типу корунда (Al_2O_3) и только при высоких температурах проявляет электрическую проводимость, обусловленную диссоциацией ковалентно-полярных связей. Эти соединения обычно проявляют амфотерность если не в водных средах, то при сплавлении:



В химических реакциях выступают как окислители и как восстановители в зависимости от условий:



восста-
новитель



окисли-
тель

Промежуточных степеней окисления у отдельных *d*-металлов может быть несколько, но это уже относится к индивидуальным свойствам рассматриваемых элементов.

Соединения низшей степени окисления (степень окисления чаще всего +2; +1 — медь, ее электронные аналоги и ртуть) образуют молекулы или кристаллы ионного типа с большой степенью ионности. Например, оксид титана TiO образует ионные кристаллы типа NaCl . В химических реакциях соединения низшей степени окисления обычно проявляют восстановительные свойства, за исключением непрочных соединений «благородных» металлов, вызывающих реакции окисления, что используется, например, в серебряно-цинковых аккумуляторах.

Для соединений низшей степени окисления *d*-металлов характерна значительная широта области гомогенности: они сохраняют кристаллическую структуру при значительных колебаниях количественного состава. При наличии кислородных вакансий оксид тита-

на TiO обладает металлической проводимостью. Эти свойства особенно часто проявляют соединения *d*-металлов с элементами-окислителями с относительно небольшой электроотрицательностью (S, N, C, Si, B). Их называют *металлообразными соединениями*. Они обладают значительной шириной области гомогенности, проводят электрический ток и многие из них переходят в состояние сверхпроводимости. Металлообразные соединения растворяются в металлах, образуя главным образом жидкие растворы, распадающиеся в процессе кристаллизации. Образование таких соединений особенно характерно для *d*-металлов, в которых электроны подуровня *d* принимают участие в образовании химических связей в первую очередь.

Так, например, образование гидроксида титана идет за счет *d*-электронов, а *s*-электроны оттесняются или экранируются, переходя в состояние электронов проводимости.

Таким образом, активность *d*-электронов больше, чем *s*-электронов, расположенных на более низком энергетическом уровне (см. гл. 2), но при написании электронных формул мы будем придерживаться порядка главных квантовых чисел: Ti $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

12.4. *d* и *f*-МЕТАЛЛЫ III ГРУППЫ

Третья группа периодической системы элементов Д. И. Менделеева содержит 37 химических элементов, из которых только бор не обладает металлическими свойствами. Она включает *d*-, *f*- и *p*-элементы:

d-металлы: Sc, Y, La, Ac
f-металлы: 14 лантаноидов и 14 актиноидов
p-элементы: B, Al, Ga, In, Tl

Свойства *p*-элементов будут рассмотрены в следующей главе. Распределение электронов у *d*-металлов III группы следующее:

Sc	$3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	вакантных подуровней нет
Y	$4s^2 4p^6 4d^1 4f^0 5s^2$	один вакантный уровень
La	$4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 5f^0 5g^0 6s^2$	три вакантных уровня
Ac	$5f^0 5g^0 6s^2 6p^6 6d^1 \dots 7s^2$	более четырех

Накопление вакантных уровней внутри электронного облака атома приводит к перестройке атома и закрытию этих вакансий: подуровни $4f^0$ (лантан) и $5f^0$ (актиний) начинают заполняться электронами — это уже *f*-металлы. Заполнение этих подуровней происходит довольно сложно с отклонениями в группах *лантаноидов* (элементов, следующих за лантаном) и *актиноидов* (элементов, следующих за актинием) — появляются отдельные *d*-элементы. Распределение электронов по подуровням для лантаноидов показано в табл. 12.5. У актиноидов распределение электронов аналогичное.

Эти отклонения в наборе электронов в атомах лантаноидов приводят к изменению физических характеристик атомов, и в первую очередь атомных радиусов.

Таблица 12.5. Распределение электронов по подуровням в ряду лантаноидов

Элемент	Символ	Электронные подуровни							Тип металла
		4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	
Лантан	La	—	2	6	1	—	—	2	d-металл III группы
Церий	Ce	2	2	6	—	—	—	2	f-металлы
Празеодим	Pr	3	2	6	—	—	—	2	
Неодим	Nd	4	2	6	—	—	—	2	
Прометий	Pm	5	2	6	—	—	—	2	
Самарий	Sm	6	2	6	—	—	—	2	
Европий	Eu	7	2	6	—	—	—	2	
Гадолиний	Gd	7	2	6	1	—	—	2	d-металл
Тербий	Tb	9	2	6	—	—	—	2	f-металлы
Диспрозий	Dy	10	2	6	—	—	—	2	
Гольмий	Ho	11	2	6	—	—	—	2	
Эрбий	Er	12	2	6	—	—	—	2	
Тулий	Tm	13	2	6	—	—	—	2	
Иттербий	Yb	14	2	6	—	—	—	2	
Лютеций	Lu	14	2	6	1	—	—	2	d-металл
Гафний	Hf	14	2	6	2	—	—	2	d-металл IV группы

При заселении вакантного электронного подуровня 4f у Ce радиус атома сокращается, несмотря на остающийся вакантным подуровень 5d. При заполнении 4f-подуровня до половины непарными электронами (Eu) радиус возрастает. У следующего элемента (Gd) идет заполнение вакантного подуровня 5d одним электроном (подуровень 4f заполнен до половины) и радиус атома резко сокращается. У Yb подуровень 4f заполняется полностью и радиус снова возрастает, а у Lu заполняется d-уровень и радиус атома вновь сокращается.

Потенциалы ионизации у атомов лантаноидов изменяются постепенно, несмотря на скачкообразные изменения радиуса атома. Хотя число электронов в подуровне 4f различно, окислительное число (или степень окисления) почти постоянно и равно +3. Радиусы ионов в степени окисления +3, а также кривые изменения атомных радиусов и первых потенциалов ионизации приведены на рис. 171. У актиноидов наблюдаются те же закономерности.

Нахождение в природе и методы получения лантаноидов в свободном виде. Общее содержание лантаноидов, или редкоземельных элементов (р.з.э.), в земной коре составляет $4 \cdot 10^{-3}\%$ (мас.). Основная трудность их получения заключается в том, что они «рассеяны», т. е. не встречаются в значительных количествах, а сопутствуют другим элементам в различных горных породах. Основными источниками получения лантаноидов являются монацит RPO_4

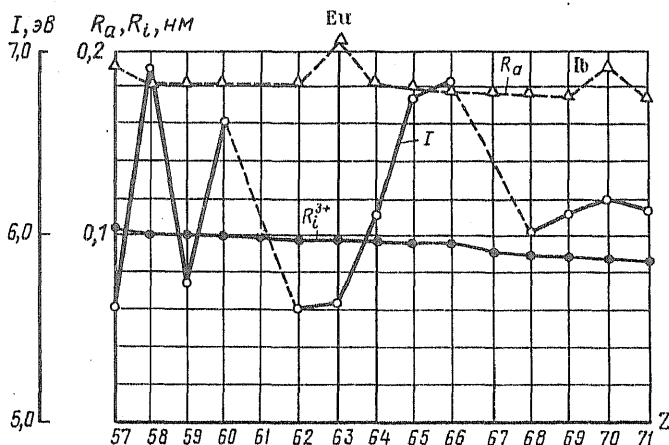


Рис. 171. Радиусы атомов, ионов и потенциалы ионизации лантаноидов

(где R — все редкоземельные элементы), бастнезит $\text{RF}(\text{CO}_3)$ (фторокарбонаты) и лопарит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{R})_2(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$.

Металлургия *f*-металлов сводится к многочисленным операциям обогащения природных руд и отделению от пустой породы. Сам процесс выделения *f*-металлов в свободном виде и отделении их друг от друга тоже затруднен, так как химические свойства их очень близки. Поэтому чаще всего получают сразу «мишметалл», содержащий все лантаноиды. Это осуществляется электролизом их галидов в расплавленном состоянии или вытеснением металлическими Са и К из соединений. Дальнейшее разделение также представляет значительные трудности. Наиболее легко отделяется Се, дающий устойчивые соединения со степенью окисления +4 после обработки в окислительной среде.

Физико-химические свойства свободных *f*-металлов 6-го периода приведены в табл. 12.6.

Из актиноидов встречаются в природе только Ас, Th, Pa и U; все остальные элементы искусственно получены в результате ядерных реакций.

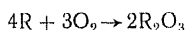
Химические свойства *f*-металлов. Несмотря на различное число электронов в подуровне *f*, химические свойства *f*-элементов очень близки. Однако некоторые из них проявляют помимо основной для всех степени окисления (+3) степени окисления, соответствующие номерам групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева (+4, +6).

Лантаноиды — весьма активные металлы (как это можно заключить из табл. 12.6, судя по их электродным потенциалам). Они активно взаимодействуют с элементарными окислителями и окружающей средой как сильные восстановители. Так же ведут себя и актиноиды, восстановительные свойства которых еще более выражены.

Таблица 12.6. Физико-химические свойства лантаноидов и лантана

Металл	Z	Плотность, г/см ³	Температура, К		Радиусы, нм		Потенциал ионизации, В	Электродный потенциал, В
			плавления	кипения	r ⁰	r ^{III}		
La	57	6,12	1193	3743	0,1877	0,104	5,61	-2,40
Ce	58	6,77	1077	3743	0,1825	0,100	6,91	-2,30
Pr	59	6,77	1208	3290	0,1828	0,100	5,76	-2,20
Nd	60	7,01	1297	3483	0,1821	0,099	6,61	-2,20
Pm	61	—	1353	—	—	0,098	—	-2,20
Sm	62	7,54	1345	1943	0,1802	0,097	5,6	-2,20
Eu	63	5,24	1099	1703	0,2042	0,096	5,67	-2,20
Gd	64	7,89	1585	3103	0,1802	0,094	6,12	-2,20
Tb	65	8,25	1641	2753	0,1782	0,092	6,74	-2,20
Dy	66	8,56	1653	2603	0,1773	0,091	6,82	-2,20
Ho	67	8,78	1773	2653	0,1776	0,089	—	-2,10
Er	68	9,06	1798	2663	0,1757	0,087	6,08	-2,10
Tu	69	9,32	1873	1993	0,1746	0,086	6,14	-2,10
Yb	70	6,95	1097	1593	0,1940	0,085	6,2	-2,10
Lu	71	9,85	1948	2953	0,1734	0,084	6,15	-2,10

Оксиды лантаноидов получают непосредственно и особенно интенсивно при нагревании. Общая схема реакции



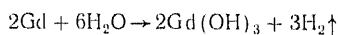
Церий окисляется активно до CeO₂ (степень окисления +4). Оксиды f-металлов — прочные соединения, многие из них тугоплавки и употребляются как огнеупоры (добавки). Данные по теплотам образования ($-\Delta H^0$) оксидов лантаноидов приведены в табл. 12.7.

Таблица 12.7. Теплоты образования ($-\Delta H^0$) некоторых оксидов лантаноидов

Оксид	$-\Delta H^0$, кДж/моль	Оксид	$-\Delta H^0$, кДж/моль	Оксид	$-\Delta H^0$, кДж/моль
CeO ₂	1095	Eu ₂ O ₃	1640	Er ₂ O ₃	1900
Ce ₂ O ₃	1810	Dy ₂ O ₃	1860	Tu ₂ O ₃	1885
Pr ₂ O ₃	1900	Ho ₂ O ₃	1880	Yb ₂ O ₃	1810
Nd ₂ O ₃	1800	Gd ₂ O ₃	1810	Lu ₂ O ₃	1880

Гидроксиды — аморфные осадки, труднорастворимые в воде. Обладают основным характером и, растворяясь в кислотах, образуют соли. Для лантаноидов характерны двойные соли типа K₂SO₄ · R₂(SO₄)₃ · 2H₂O. Различная растворимость двойных сульфатов используется для разделения лантаноидов.

Взаимодействие лантаноидов с водой приводит к образованию гидроксидов и выделению водорода:



Некоторые из лантаноидов пассивируются гидроксидными пленками, но незначительно.

При взаимодействии лантаноидов с кислотами выделяется водород, но с плавиковой и фосфорной кислотами реакция почти не идет, так как на поверхности металла образуется пленка нерастворимых солей. Actinoids также активно реагируют с водой и кислотами, причем могут образоваться одновременно гидриды за счет выделяющегося водорода.

Применение *f*-металлов. Использование *f*-металлов в технике ограничено вследствие их дефицитности, вызванной трудностью получения в свободном виде. Большое сродство *f*-металлов к кислороду и другим элементарным окислителям (S, N, P) делает их очень перспективными «раскислителями» в металлургии, однако из-за высокой стоимости их применяют в исключительных случаях. Например, легирование электродной проволоки мишметаллом позволяет вести сварку меди и ее сплавов на воздухе без всякой защиты.

Церий входит как компонент в магниевые (МА8) и титановые сплавы. Самостоятельно он применяется в зажигательных устройствах, так как при незначительном нагреве (механическая деформация) он воспламеняется и дает горячую искру. Церий в свободном виде аллитуруют, т. е. покрывают слоем алюминия, для предохранения от быстрого коррозионного разрушения.

Радиоактивные изотопы $^{151-153}_{63}\text{Eu}$; $^{170}_{69}\text{Tm}$ применяют для γ -дефектоскопии металлов.

Оксиды *f*-металлов используют для получения специальных стекол и некоторых огнеупоров.

***d*-Металлы III группы.** *d*-Металлы III группы Sc, Y, La тоже относятся к редким металлам и содержание их в земной коре очень мало ($10^{-4}\%$ мас.). Основные минералы, содержащие эти металлы, — тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, гадолинит $2\text{BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Обычно они встречаются как примеси к другим горным породам. Получению Sc, Y и La предшествует концентрация сырья, или обогащение. Высокая химическая активность этих металлов затрудняет их получение в свободном виде. Их выделяют электролизом расплавленных галидов.

Некоторые физико-химические свойства *d*-металлов III группы показаны в табл. 12.8.

Химические свойства *d*-металлов III группы. Все *d*-металлы III группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Таблица 12.8. Некоторые физико-химические свойства *d*-металлов III группы

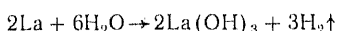
Металл	Z	Плотность, г/см ³	Температура, К		Радиусы, нм		Потенциал ионизации, В	Электродный потенциал, В
			плавления	кипения	A ⁰	A ³⁺		
Sc	21	3,0	1812	2973	0,164	0,083	6,54	—2,08
Y	39	4,47	1798	3298	0,181	0,097	6,38	—2,37
La	57	6,12	1193	3743	0,1877	0,104	5,61	—2,40

очень активны вследствие их малых потенциалов ионизации и отрицательных электродных потенциалов. В соответствии с распределением электронов (d^1s^2) эти металлы проявляют степень окисления +3 и в реакциях выступают как сильные восстановители.

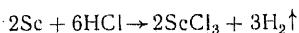
Оксиды этих металлов — прочные белые кристаллические тела, при их образовании выделяется большое количество энергии. Оксиды тугоплавки.

По химическим свойствам Sc_2O_3 напоминает Al_2O_3 и проявляет амфотерные свойства, Y_2O_3 и La_2O_3 — основные оксиды.

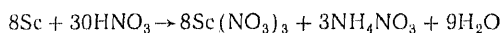
Гидроксиды получают гидратацией оксидов при значительном выделении теплоты. Sc с водой не реагирует, а La разлагает воду при комнатной температуре:



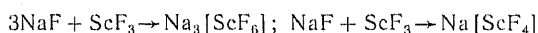
Соли этих металлов можно получить или реакцией нейтрализации, или растворением металлов в кислотах:



Как сильные восстановители они восстанавливают кислородсодержащие кислоты (см. гл. 10):



Фториды этих металлов нерастворимы в воде, а остальные галлиды хорошо растворимы и гигроскопичны. Комплексообразование проявляется лишь у Sc:



Как и алюминий, Sc образует двойные соли — сульфаты $NaSc(SO_4)_2$ и т. д.

Применение d-металлов III группы. Применение Sc, Y, La ограничено их дефицитностью. Однако лантан La употребляется в сплавах с вольфрамом. Лантанированный вольфрам обладает малой работой выхода электрона и дуговой разряд между электродами из этого материала отличается большой стабильностью (сварка в инертных газах).

d-Металлы III группы легко образуют интерметаллиды с другими металлами, что используется при создании сплавов со специальными свойствами. Карбиды и бориды этих металлов тугоплавки и слабо окисляются, обладая при этом электронной проводимостью.

Таблица 12.9. Нитриды Al и Sc

Металл	Строение внешнего слоя	Нитрид	Удельное сопротивление, мкОм · см	Удельная электрическая проводимость, См
Al Sc	s^2p^1 d^1s^2	AlN ScN	$10^{14} - 10^{16}$ 308	$10^{-8} - 10^{-10}$ 3250

Нитриды этих металлов также отличаются металлической электрической проводимостью и, несмотря на одинаковые количественные составы с нитридом алюминия, совершенно на него не похожи (табл. 12.9).

Увеличение производства этих металлов, возможно, позволило бы им занять соответствующее их свойствам положение в технике.

12.5. *d*-МЕТАЛЛЫ IV ГРУППЫ

d-Металлами четвертой группы периодической системы Д. И. Менделеева являются титан Ti, цирконий Zr и гафний Hf. Торий Th, относящийся к группе актиноидов, очень близок по свойствам к подгруппе титана и также имеет структуру *d*-металла. Общая электронная формула этой подгруппы d^2s^2 , но Zr и Hf имеют вакантные электронные уровни и поэтому их восстановительные свойства сильнее выражены и для них высшие степени окисления более характерны (табл. 12.10).

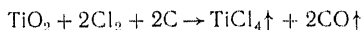
Таблица 12.10. Распределение электронов у *d*-металлов IV группы

Металл	Z	n	Электронные уровни и подуровни												
			3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s
Ti	22	4	2	6	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zr	40	5	2	6	10	2	6	2	0	2	—	—	—	—	—
Hf	72	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	0	0	2

Нахождение в природе и методы получения в свободном виде.

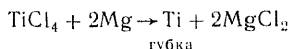
Ввиду высокой химической активности *d*-металлы IV группы в свободном виде в природе не встречаются. Титан, содержание которого в земной коре составляет $\sim 0,6\%$ (мас.), встречается в виде минералов: рутила TiO_2 , ильменита $FeTiO_3(FeO \cdot TiO_2)$ и перовскита $CaTiO_3(CaO \cdot TiO_2)$. Цирконий, содержание которого в земной коре $\sim 2,4 \cdot 10^{-3}\%$ (мас.), относится к редким элементам. Его минералы — циркон $ZrSiO_4$, бадделеит ZrO_2 . Гафний обычно сопутствует цирконию. Его содержание в земной коре еще меньше: $\sim 3,0 \cdot 10^{-4}\%$ (мас.).

Получение этих металлов в свободном виде затруднено необходимостью их концентрации из природных продуктов, так как богатых самостоятельных месторождений руд этих металлов не существует. Так, Zr и Hf уже можно считать «рассеянными» металлами. Концентрат титановых руд обрабатывают хлором в присутствии твердого углерода:

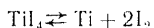


Тетрахлорид титана — летучая жидкость ($T_{кип} = 409K$) — уходит из зоны реакции вместе с CO в виде пара. После конденсации и

дополнительной очистки (перегонки) $TiCl_4$ из него вытесняют чистый титан, используя такие металлы, как Mg или Ca:



«Губку» из металлического титана переплавляют в электрическом разряде (расходуемый электрод) в вакууме и собирают в медные изложницы, охлаждаемые проточной водой. Переплав в вакууме позволяет получить чистый металл, идущий на приготовление технических сплавов. Особо чистый титан и цирконий получают кристаллизацией в вакууме при разложении их тетраидридов:



Диссоциация тетраидридов происходит на раскаленных нитях из тантала или вольфрама. Полученные этим способом титан и цирконий обладают высокой чистотой.

Разработка этого метода получения и предопределила возможность технического применения этих металлов в технике, так как загрязненные металлы (примеси O, N, H) обладают очень низкими механическими свойствами. Поэтому титан, открытый впервые Клапротом в 1827 г. и полученный Муассаном в свободном состоянии в 1895 г., нашел широкое применение лишь спустя более 100 лет. Гафний получается в малых количествах при добыче циркония, так как сопутствует ему в его природных соединениях.

Физические свойства всех *d*-металлов рассмотрены во введении к данной главе, но на специфические свойства титана, циркония и гафния следует обратить особое внимание, так как они являются важными конструкционными материалами новой техники, особенно титан (табл. 12.11).

Таблица 12.11. Физические и механические свойства *d*-металлов IV группы

Металл	Плотность, г/см ³	Кристаллическая структура*	Температура, К			Твердость, МН/м ²	Предел прочности, МН/м ²	Модуль упругости, ГН/м ²
			превращения	плавления	кипения			
Ti	4,515	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	1155,5	1941	3483	716	316	115,0
Zr	6,505	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	1138	2125	3873	660	275	68,4
Hf	13,10	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	2033	2493	5673	1740	407	78,3
Th	11,66	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	1673	1968	4500	461	255	79,2

* α -Модификация для всех этих металлов имеет гексагональную решетку плотной упаковки, а β -модификация — объемно-центрированную кубическую решетку.

Внешне технические сплавы титана похожи на сталь. «Иодидные» титан и цирконий имеют крупнозернистую кристаллическую структуру и очень сильно отражают свет (блестящие).

По удельной прочности титан превосходит все остальные металлы, так как обладает прочностью легированной стали при очень небольшой плотности ($\sim 4,5$ г/см³).

d-Металлы IV В-группы различно относятся к радиационным процессам. Поперечные сечения поглощения тепловых нейтронов для них следующие (10^{-28} м^2): Ti 5,6; Zr 0,18; Hf 115. Следовательно, только цирконий целесообразно использовать в условиях высокой радиации.

Пластические свойства титана (удлинение δ , ударная вязкость a_k) чрезвычайно сильно зависят от степени чистоты металла и, учитывая его химическую активность, технологические процессы надо вести в инертных средах, особенно горячую обработку (Ag, He, вакуум). Другим недостатком всех *d*-металлов IV группы является аллотропическое превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Изменение кристаллической структуры сопровождается значительным изменением плотности и развитием внутренних напряжений, уменьшающих прочность изготавливаемых конструкций. Поэтому технические сплавы титана делят на три группы:

α -сплавы, предназначенные для работы в области температур ниже температуры полиморфного превращения (OT4 и др.). Системой легирования (Al, Cr) температура превращения повышается;

β -сплавы, предназначенные для работы в области высоких температур, легируются элементами, стабилизирующими структуру β , снижая температуру превращения (Mo, V, Nb). Примером такого сплава являются ВТ-1, ВТ-15;

$\alpha + \beta$ -сплавы содержат обе формы кристаллических структур.

В настоящее время получают очень много разных сплавов титана и циркония, и они находят широкое применение при создании летательных аппаратов, в судостроении и в других отраслях техники. Сплавы на основе титана устойчивы против коррозионных воздействий в результате пассивирования поверхности оксидными и нитридными пленками.

Химические свойства *d*-металлов IV группы. *d*-Металлы IV группы обладают высокой химической активностью, переменными степенями окисления и реагируют весьма интенсивно с окружающей средой. Некоторые физико-химические характеристики этих элементов приведены в табл. 12.12.

Таблица 12.12. Некоторые физико-химические свойства *d*-металлов IV группы

Металл	Z	Электронная формула	Радиусы, нм				Потенциал ионизации, В	Электроотрицательность	Электрородный потенциал, В
			A^0	A^{2+}	A^{3+}	A^{4+}			
Ti	22	$3d^2 4s^2$	0,146	0,078	0,069	0,064	6,83	1,5	-1,75
Zr	40	$4d^2 4f^0 5s^2$	0,160	—	—	0,082	6,835	1,4	-1,53*
Hf	72	$5d^2 5f^0 5g^0 6s^2$	0,159	—	—	0,082	5,50	1,3	-1,70**

* $ZrO_2 + 4H^+$

** $[HfO]^{2+} + 2H^+$

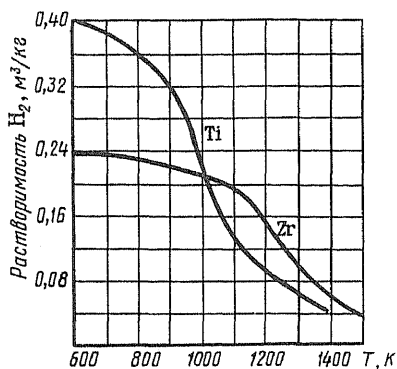
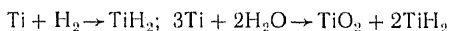


Рис. 172. Зависимость растворимости водорода в Ti и Zr от температуры ($p_{H_2} = 1,013 \cdot 10^5$ Па)

группы при низких температурах устойчивы, но при 700—800°С разлагаются. При этом существенно изменяется растворимость водорода в этих металлах: если при низких температурах она не подчиняется закону Сивертса (с. 279), так как водород связывается в устойчивые гидриды, то при температурах выше 1703К растворимость следует закону Сивертса, но с повышением температуры для твердых Ti и Zr уменьшается, так как процесс растворения протекает с выделением энергии.

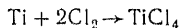
Зависимость растворимости водорода в Ti и Zr от температуры при $p_{H_2} = \text{const}$ показана на рис. 172. Насыщение металла водородом идет в любой среде, содержащей водород, так как титан и цирконий активно с ним соединяются:



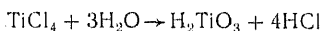
Образующиеся гидриды титана TiH , TiH_2 представляют собой кристаллические вещества с большой широтой области гомогенности и обладают металлической проводимостью.

Образование гидридов сопровождается выделением энергии: $-\Delta H_{TiH_2}^0 = 130,2$ кДж/моль; $-\Delta H_{ZrH_2}^0 = 162,96$ кДж/моль. Насыщение титана и циркония водородом сопровождается потерей пластических свойств и образованием трещин. Особенно опасно насыщение водородом титана и его сплавов в области высоких температур.

Галиды *d*-металлов IV группы образуются при непосредственном взаимодействии с большим выделением энергии; как титан, так и цирконий проявляют при этом высшую степень окисления +4:



$TiCl_4$ и TiF_4 — соединения с ковалентными полярными связями, электрической проводимостью не обладают и как соли рассматриваться не могут. Гидролиз идет до конца с образованием соответствующих кислот:

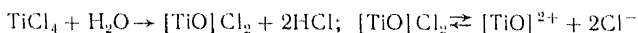


При изменении степени окисления происходит и изменение характера химической связи, как это было показано в табл. 12.4. Схемы строения молекул $TiCl_4$, H_2TiO_3 , соответствующих высшей степени окисления Ti, см. рис. 169 и 170.

Соединения элементов в степени окисления +3 имеют характер связи ионно-ковалентный, у соединений элементов в степени окисления +2 ионная связь. Последние могут переходить в металлообразные соединения при наличии неметаллических вакансий.

Отношение к элементарным окислителям. Гидриды *d*-металлов IV

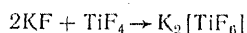
В определенных условиях гидролиз $TiCl_4$ идет через образование комплексных соединений с водой и в результате возникают ионы титанила (цирконила);



Ионы титанила, атом титана в которых образует устойчивую ковалентную связь с одним атомом кислорода, могут переходить в реакциях обмена в соли других кислот: $[TiO]SO_4$; $[TiO](NO_3)_2$.

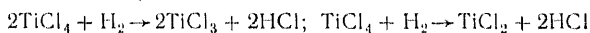
Промежуточные комплексные формы мы здесь не рассматриваем — с ними можно ознакомиться в специальной литературе.

Атомы титана с электронами, оттянутыми на атомы галогенов с большой электроотрицательностью (F 3,98; Cl 3,16), обладают высоким положительным потенциалом (условный радиус иона см. табл. 12.12) и легко образуют комплексные соединения, имея свободные орбитали:



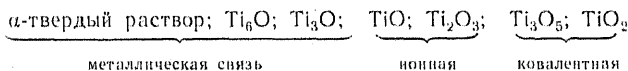
Образующиеся фторотитанаты очень устойчивы. Аналогичные соединения получают и с участием хлора — хлоротитанаты.

Восстановлением галидов высших степеней окисления получают солеобразные галиды титана со степенями окисления $+3$ и $+2$:



Солеобразные галиды являются восстановителями и легко переходят в высшую степень окисления $+4$. Наличие галогенов или их соединений разрушает реагирующий с ними титан или цирконий, особенно в области высоких температур.

Оксиды *d*-металлов IV группы образуются с большим выделением энергии и могут иметь различные степени окисления и формы химической связи. Для циркония и гафния более характерны соединения высшей степени окисления. Поглощение кислорода титаном идет, по существу, почти непрерывно, так как его оксиды обладают значительной широтой области гомогенности и, кроме того, кислород может находиться в твердом растворе α -титана или образует субоксиды. Известны следующие соединения титана с кислородом:



Вследствие большой широты области гомогенности границы между оксидами стираются; на рис. 173 приведена диаграмма соединений титана с кислородом, причем двухфазные системы (смесь кристаллов) показаны штриховкой.

При образовании стехиометрических оксидов титана выделяется различное количество энергии; наибольшее количество ее выделяется при образовании низших оксидов, если рассчитывать ΔH^0 на 1 атом присоединенного кислорода (табл. 12.13).

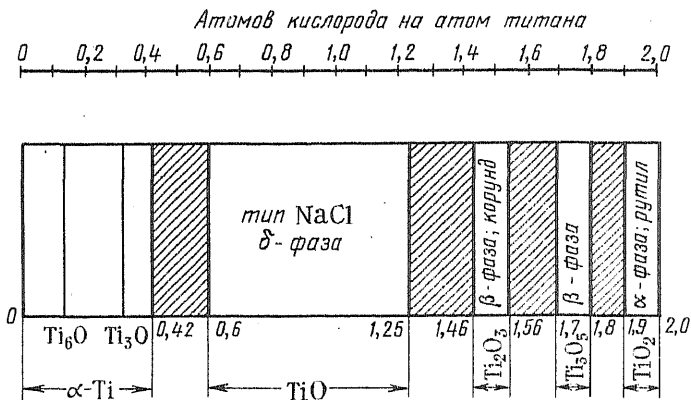


Рис. 173. Соединения титана с кислородом и широта их области гомогенности

Таблица 12.13. Изменение энтальпии ($-\Delta H^\circ$) при образовании оксидов d -металлов и некоторые их свойства

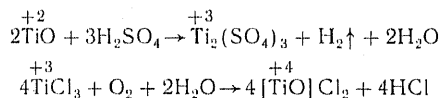
Металл	$-\Delta H^\circ$ образования оксидов, кДж/моль				Плотность, г/см ³	Температура, К	
	RO	R ₂ O ₃	R ₃ O ₅	RO ₂		плавления	кипения
Ti	564,3	1567,5	—	915,42	4,22	2115	2943
Zr	—	—	—	1094,0	5,68	2983	4573
Hf	—	—	—	1133,9	9,68	3084	—

Пересчет на 1 атом присоединенного кислорода в оксиде титана дает следующие величины:

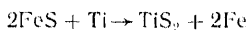
Оксид	TiO	Ti ₂ O ₃	TiO ₂
ΔH° , кДж/атом O	-564,3	-522,5	-457,71

Таким образом, переход от ионных связей к ковалентно-полярным сопровождается уменьшением энергии связи. В частности, в отличие от SiO₂ рутил TiO₂ по отношению к металлам является более сильным окислителем (шлаки, сварочные флюсы). По химическому характеру TiO₂ представляет собой оксид со слабо выраженными кислотными свойствами. Соли титановой кислоты, полученные при высокой температуре (сплавление), устойчивы (например, природное соединение FeTiO₃, титанат бария BaTiO₃, обладающий значительным пьезоэффектом и употребляющийся для генераторов ультразвуковых колебаний).

Низшие оксиды титана обладают основным характером и легко окисляются:



Сульфиды *d*-металлов IV группы образуются при непосредственном взаимодействии серы или сульфидов металлов на металлический титан или цирконий, которые, образуя с серой прочные соединения, улучшают свойства выплаваемых металлов и сплавов:



Сульфиды, как и оксиды, обладают значительной шириной области гомогенности.

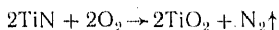
Нитриды *d*-металлов IV группы образуются при непосредственном взаимодействии с молекулярным азотом, несмотря на очень большую устойчивость молекул N_2 . В нитридах титана и циркония доминирует металлическая связь; образуются они со значительным выделением энергии, тугоплавки и обладают высокой твердостью. Металлическая электрическая проводимость нитридов титана и циркония ярко выражена, и они могут переходить в состояние сверхпроводимости. Некоторые свойства нитридов титана и циркония приведены в табл. 12.14.

Таблица 12.14. Некоторые физико-химические свойства нитридов титана и циркония

Нитрид	Кристаллическая система	Плотность, г/см ³	Температура плавления, К	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	Удельное сопротивление, мкОм · см	Температура перехода в состояние сверхпроводимости, К
TiN*	Кубическая	5,43	3478	334	25,0	4,9—5,6
ZrN	»	7,09	3253	344	21,1	8,9—9,05

* Существует также нитрид Ti_3N_4 .

Нитриды титана и циркония нашли значительное применение в машиностроении благодаря их высокой температуре плавления (бескислородные огнеупоры) и твердости. В окислительной среде нитриды окисляются:



Карбиды *d*-металлов IV группы обладают высокой устойчивостью, так как при их образовании выделяется значительное количество энергии. Карбиды титана и циркония — металлообразные соединения, проявляющие металлическую электрическую проводимость. Они тугоплавки и по твердости приближаются к алмазу.

Некоторые физико-химические свойства карбидов Ti и Zr приведены в табл. 12.15.

Карбиды титана и циркония употребляются в нагревательных устройствах (сопротивления) и как огнеупоры. Главное применение карбида титана в машиностроении — это изготовление режущего и абразивного инструмента. Для изготовления режущего инструмента применяют пластинки «твердого сплава» ТК-6; по существу,

Таблица 12.15. Некоторые свойства карбидов титана и циркония

Карбид	Кристаллическая система	Плотность, г/см ³	Температура плавления, К	$-\Delta H^0$, кДж/моль	Удельное сопротивление, мкОм · см	Температура перехода в состояние сверхпроводимости, К
TiC	Кубическая	4,93	3420	183	52,5	1,2
ZrC	»	6,73	3803	200	50,0	1,2

однако, это не сплав, а металлокерамика. Для приготовления фасонных пластинок делают смесь из TiC и чистого кобальта [6% (мас.)] и затем спекают, доводя температуру до начала плавления кобальта (1725К), причем карбид титана остается, конечно, в твердом состоянии (см. табл. 12.15). Резцы, снабженные такими пластинками, могут обрабатывать металл при больших скоростях, не изменяясь от высоких температур в зоне резания, как это происходит с резцами из алмаза или карбида вольфрама.

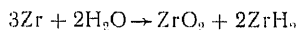
Бориды и силициды *d*-металлов IV группы также представляют собой металлообразные соединения, обладают большой прочностью и устойчивы к высоким температурам. Так, бориды и силициды титана стабилизируют жаропрочные сплавы, сохраняющие необходимые механические свойства при 1373—1473 К. Свойства некоторых боридов и силицидов представлены в табл. 12.16.

Таблица 12.16. Некоторые свойства боридов и силицидов титана и циркония

Соединение	Кристаллическая система	Плотность, г/см ³	Температура плавления, К	$-\Delta H^0$, кДж/моль	Удельное сопротивление, мкОм · см	Температура перехода в состояние сверхпроводимости, К
TiB	Ромбическая	5,09	—	—	40,0	1,28
TiB ₂	Гексагональная	4,50	3253	293,0	14,4	1,28
TiSi	Ромбическая	4,21	2193	164,0	63,0	1,20
TiSi ₂	»	4,39	1773	206,0	16,9	1,20
Ti ₅ Si ₆	Гексагональная	4,32	2393	—	55,0	1,20
ZrB	Кубическая	5,70	—	163,0	—	3,30
ZrB ₂	Гексагональная	6,17	3313	326,0	16,6	1,80
ZrSi	Ромбическая	5,56	2423	148,0	49,4	1,20
ZrSi ₂	»	4,88	1973	149,0	75,8	1,20

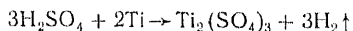
Металлообразный характер соединений обусловлен близостью электроотрицательностей Ti (1,5) и Zr (1,4), с одной стороны, и электроотрицательностей B (2,04) и Si (1,9), с другой.

Взаимодействие титана, циркония и гафния с водой, кислотами и щелочами. Титан, цирконий и гафний разлагают воду при повышенных температурах, образуя при этом оксиды и гидриды:

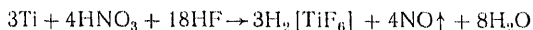


Этим свойством пользуются для химической очистки газов, предназначенных для создания инертных сред (Ar, He): при пропускании этих газов, содержащих пары воды, через нагретую титановую стружку вода целиком поглощается.

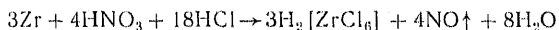
Все эти металлы выделяют водород из соединений, в которых он находится в состоянии иона H_3O^+ или H^+ :



Наличие оксидных и нитридных слоев на поверхности этих металлов пассивирует их и реакции с кислотами замедляются. Они легче происходит со смесями $\text{HF} + \text{HNO}_3$; $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ или в присутствии пероксидов щелочных металлов. В результате получают комплексные соединения:



Аналогично реагирует цирконий с «царской водкой»:



По своей пассивности в кислых и других коррозионных средах сплавы титана OT-4, BT-15 превосходят даже нержавеющие стали (X18H10T). Это качество делает *d*-металлы IV группы еще более ценными материалами в машино- и судостроении.

12.6. *d*-МЕТАЛЛЫ V ГРУППЫ

К *d*-металлам V группы периодической системы Д. И. Менделеева относятся ванадий V, ниобий Nb и тантал Ta. Общая электронная формула этой группы металлов d^3s^2 , но у ниобия набор электронов несколько изменяется: один электрон из подуровня *5s* переходит в подуровень *4d* (табл. 12.17).

Таблица 12.17. Распределение электронов у *d*-металлов V группы

Металл	Z	n	Электронные уровни и подуровни													
			3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p
V	23	4	2	6	3	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb	41	5	2	6	10	2	6	4	0	1	—	—	—	—	—	—
Ta	73	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	0	0	2	—

Нахождение в природе и методы получения металлов в свободном состоянии. Ванадий в природе встречается часто, но в очень малых количествах, хотя общее содержание его в земной коре составляет $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ (мас.): он является «рассеянным» металлом. Главные его минералы — ванадинит $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ и карнотит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2$.

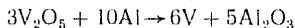
Получают ванадий обычно из металлургических шлаков черной и цветной металлургии. Он содержится также в шлаках, получаю-

щихся при сжигании некоторых сортов каменного угля, и, кроме того, в мазутах, идущих на топливо, правда в очень малых количествах.

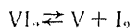
Ниобий и тантал можно считать редкими металлами — их содержание в земной коре 10^{-4} — $10^{-5}\%$ (мас.). Природными минералами являются: лопарит, содержащий до 11% Nb_2O_5 , и минерал с общей формулой $[(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6]$, который при преобладающем содержании Nb называется колумбитом*, а при избытке Ta — танталитом. Получают ванадий в результате двух разных процессов.

1. При совместном восстановлении в электрических печах оксидов ванадия и железа получают сплав феррованадий, содержащий чистого ванадия 27—33% (мас.), который с успехом применяется в черной металлургии для выплавки специальных сталей.

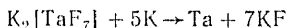
2. Чистый ванадий получают алюминотермическим путем или употребляя еще более активные восстановители (Ca, Mg):



Так как ванадий сам является очень сильным восстановителем, то эта реакция требует подогрева. Особо чистый ванадий получают путем разложения VI_2 на вольфрамовых проволоках в вакууме:



Ниобий и тантал трудно отделить друг от друга из-за сходства их химических свойств. Восстанавливают их из комплексных солей металлическим натрием или калием:



Полученный порошок тантала спекается в вакууме и подвергается прокатке (Ag, He). В процессе электролиза расплавов фторотантала тоже можно получить свободный металл.

Очистка ванадия, ниобия и тантала производится переплавкой металлов в вакууме расфокусированным электронным лучом.

Физические и механические свойства *d*-металлов V группы, характеризующие их как конструкционные материалы, приведены в табл. 12.18.

Таблица 12.18. Физические и механические свойства *d*-металлов V группы

Металл	Плотность, г/см ³	Кристаллическая структура	Температура, К		Твердость, МН/м ²	Предел прочности, МН/м ²	Модуль упругости, ГН/м ²
			плавления	кипения			
V	5,98	Объемно центрированная кубическая решетка	2099	3669	216	265	147
Nb	8,58		2741	4573	294	392	157
Ta	16,69		3271	5569	422	882	186

* Ниобий в США и Великобритании называют «колумбий».

Механические свойства металлов очень сильно зависят от их чистоты и содержания в них растворенных газов — Н, N, O.

Раньше других *d*-металлов V группы в машиностроении стал применяться ванадий. При введении небольшого количества ванадия в сталь он, будучи весьма активным элементом, связывает водород и азот стали, отнимает кислород (раскислитель) и резко увеличивает пластические свойства сталей и их предел усталости, позволяя им работать при знакопеременных нагрузках.

По ГОСТу наличие ванадия в марках сталей обозначают буквой Ф. Например, сталь 60СГХФА — пружинная сталь, содержащая 0,6% С, до 1% Si, Mn, Cr и V. Буква А означает улучшенную сталь. Ниобий и тантал нашли применение позднее, когда появилась потребность в нержавеющей и жаропрочных сталях. Так, например, нержавеющая сталь Х18Н10НВ содержит 18% Cr, 10% Ni и до 1% Nb (последний в сплавах черной металлургии обозначается НВ). В настоящее время разработаны высокопрочные при высоких температурах сплавы на основе Nb с молибденом, цирконием в качестве легирующих компонентов. Однако эти сплавы очень дороги.

Тантал, хотя и является активным, очень хорошо пассивируется и в кислотных средах ведет себя как платина, но при температурах выше 800°C начинает интенсивно окисляться. Он употребляется для теплообменников и других узлов в химической промышленности, а также в медицине, так как обладает способностью сращиваться с живыми костными тканями.

d-Металлы V группы обладают сравнительно малым поперечным сечением поглощения тепловых нейтронов (10^{-28} м²): V 4,7; Nb 1,1; Ta 21,3. Ванадий и ниобий используются при строительстве реакторов (транспортных) и другой аппаратуры, способной работать в условиях высокого уровня радиации (ТВЭЛы).

Таким образом, эти металлы весьма перспективны для современной техники.

Химические свойства *d*-металлов V группы. *d*-Металлы V группы обладают высокой химической активностью, проявляя переменную степень окисления, причем ниобий и тантал в соединениях имеют главным образом высшую степень окисления. Распределение электронов у этих металлов см. табл. 12.16, а некоторые их физико-химические свойства — табл. 12.19.

Таблица 12.19. Некоторые физико-химические свойства *d*-металлов V группы

Металл	Z	Электронная формула	Радиусы, нм					Потенциал ионизации, В	Электроотрицательность	Электрохимический потенциал, В
			A ⁰	A ²⁺	A ³⁺	A ⁴⁺	A ⁵⁺			
V	23	3d ³ 4s ²	0,132	0,072	0,067	0,061	0,040	6,74	1,6	—1,50
Nb	41	4d ⁴ 4f ⁰ 5s ¹	0,145	—	—	0,067	0,066	6,88	1,6	—1,10
Ta	73	5d ³ 5f ⁰ 5g ⁰ 6s ²	0,146	—	—	—	0,066	7,88	1,5	—

При изменении степени окисления изменяется и характер химических связей, причем в высших степенях окисления (4—5) преобладают ковалентные полярные связи, в низших (2—3) — ионно-ковалентные (характерны только для V). Изменение характера связей и химических свойств полученных соединений рассмотрим в связи с соответствующими реакциями окисления и восстановления.

Отношение к элементарным окислителям. Гидриды *d*-металлов V группы — металлообразные соединения, обладающие электронной проводимостью и способные переходить в состояние сверхпроводимости. Гидриды ванадия, ниобия и тантала способны образовывать растворы с твердыми и жидкими металлами, и это вызывает, как и у *d*-металлов IV группы, отклонение от закона Сивертса и обуславливает большую растворимость водорода в этих металлах, уменьшающуюся при увеличении температуры. Гидриды ниобия более устойчивы, чем гидриды ванадия. Зависимость от температуры растворимости водорода в этих металлах приведена на рис. 174.

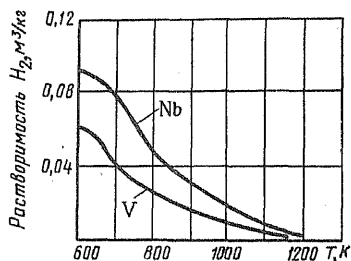


Рис. 174. Растворимость водорода V и Nb ($p_{H_2} = 1,013 \cdot 10^5$ Па)

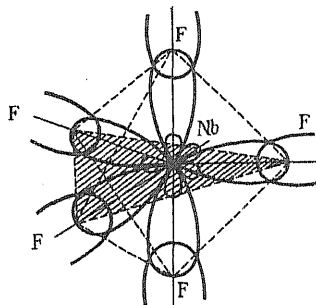
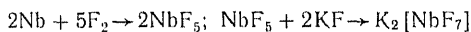


Рис. 175. Схема строения молекулы пентафторида ниобия (NbF₅)

Галиды *d*-металлов V группы образуются в результате непосредственного взаимодействия и при реакциях с кислотами. При непосредственном взаимодействии атомы Nb и Ta проявляют высшую степень окисления RNa₅.

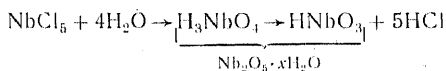
Распределение электронов в атомах V, Nb и Ta для высшей степени возбуждения см. табл. 12.3; пять непарных электронов дают пять гибридных орбиталей, расположенных по осям симметрии тригональной бипирамиды, как это показано на рис. 175 для пентафторида ниобия. Атом ниобия в пентафториде обладает положительным потенциалом за счет оттянутых атомами фтора электронов и сохраняет свободные орбитали, т. е. является акцептором при образовании комплексных соединений:



Координационное число 7 характерно для Nb и Ta. Ванадий не дает хлоридов высшей степени окисления, образуя следующие соединения: VCl₂, VCl₃ и VCl₄. Первые два соединения можно рас-

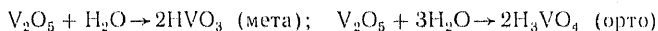
смагивать как соли ионного типа. В соединении VCl_4 доминируют ковалентно-полярные связи. При взаимодействии с фтором при температуре выше $300^\circ C$ ванадий образует пентафторид VF_5 .

Гидролиз галидов d -металлов V группы может происходить в зависимости от условий или сразу, или с образованием сложных ионов:



$VOCl_3$ — жидкость; $NbOCl_3$ — твердое вещество в обычных условиях.

Оксиды d -металлов V группы образуются с большим выделением энергии и представляют собой устойчивые соединения с переменной степенью окисления. Оксиды высшей степени окисления (+5) — ковалентно-полярные соединения, обладающие кислотным характером. На рис. 176 показана схема строения молекулы V_2O_5 и HVO_3 — метаванадиевой кислоты:



Строение молекул соединений высшей степени окисления ванадия соответствует строению молекул соединений фосфора (P_2O_5 , H_3PO_4 , HPO_3).

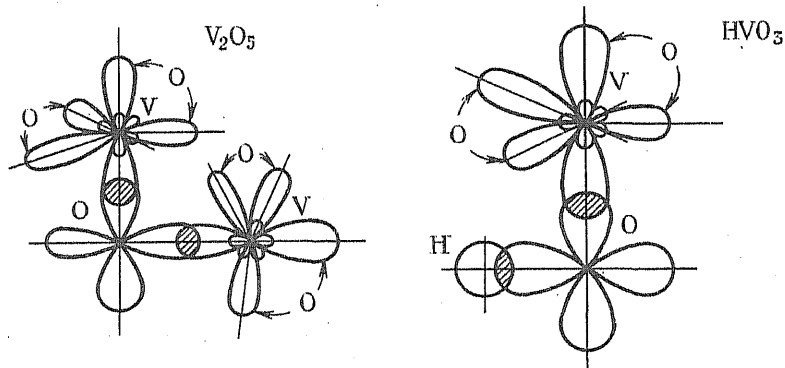


Рис. 176. Схема строения молекул V_2O_5 и HVO_3

Некоторые свойства оксидов различной степени окисления приведены в табл. 12.20. Данные таблицы показывают, что при повышенных температурах пассивироваться могут только Nb и Ta , обладающие тугоплавкими нелетучими оксидами.

Оксиды ванадия имеют кристаллическую структуру и каждой степени окисления соответствует определенный цвет: V_2O_2 — светло-серый, V_2O_3 — черный, V_2O_4 — сине-голубой, V_2O_5 — красный.

d-Металлы V группы образуют металлообразные субоксиды, отвечающие формулам R_6O , R_3O и R_2O .

Изменение степени окисления меняет химический характер оксидов: V_2O_2 имеет основной характер, V_2O_3 и V_2O_4 амфотерны, V_2O_5 — кислотный характер, хотя HVO_3 в отличие от метафосфорной кислоты может диссоциировать, давая ион OH^- :

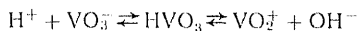
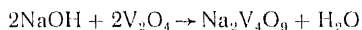


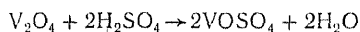
Таблица 12.20. Свойства некоторых оксидов *d*-металлов V группы

Оксид	—ΔH°, кДж/моль	Температура, К		Оксид	—ΔH°, кДж/моль	Температура, К	
		плавления	кипения			плавления	кипения
V_2O_2	887,0	—	—	Nb_2O_2	812,0	—	—
V_2O_3	1255,2	2243	—	Nb_2O_3	1619,2	—	—
V_2O_4	1514,6	2240	—	Nb_2O_5	1937,6	1793	—
V_2O_5	1600,8	943	2573	Ta_2O_5	2087,8	—	—

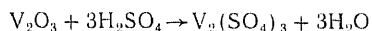
V_2O_4 со щелочами образует соли — ванадаты (IV):



а с кислотами — соли:



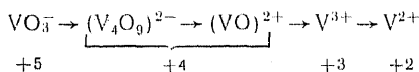
V_2O_3 образует с кислотами обычные соли:



Наиболее устойчивой солью является ванадат (V) аммония NH_4VO_3 . Соли V^{3+} устойчивы в комбинации с другими ионами — двойные соли: $KV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (типа квасцов). Соли V^{2+} имеют фиолетовую окраску и тоже более устойчивы в присутствии других ионов: $K_2SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$.

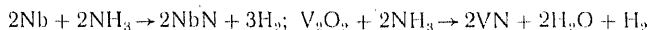
Низшие оксиды и их соли являются восстановителями, а соединения высшей степени окисления — окислителями в окислительно-восстановительных реакциях.

Всю гамму окрасок ионов различной степени окисления можно получить, восстанавливая ванадат аммония NH_4VO_3 в кислом растворе металлическим цинком:



d-Металлы V группы образуют с окислителями с меньшей электроотрицательностью (N, C, B, Si) металлообразные соединения, обладающие металлической проводимостью и играющие значительную роль как в разработке новых сплавов, так и для самостоятельного использования в новой технике.

Нитриды ванадия, ниобия и тантала образуются со значительным выделением энергии и представляют собой твердые тугоплавкие соединения, обладающие металлической проводимостью. Образуются при взаимодействии порошков металлов или их оксидов с диссоциирующим газообразным аммиаком:

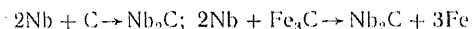


Нитриды ниобия и тантала очень устойчивы и не разлагаются даже «царской водкой». Свойства нитридов приведены в табл. 12.21.

Таблица 12.21. Свойства некоторых металлообразных соединений *d*-металлов V группы

Соединение	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³	Т. пл., К	—ΔH°, кДж/моль	Удельное сопротивление, мкОм·см	Температура сверхпроводимости, К
V ₃ N	Гексагональная	5,967	—	—	123,0	—
VN	Кубическая	6,04	2633	251,0	85	7,5—8,2
V ₂ C	Гексагональная	—	—	48,2	—	1,2
VC	Кубическая	5,36	3083	126,3	65	1,2
VB	Ромбическая	5,44	2523	—	35—40	1,28
VB ₂	Гексагональная	5,28	2673	—	19,0	1,90
V ₃ Si	Кубическая	5,67	2003	115	203,5	17,1
NbV	Гексагональная	8,40	2573	237	78,0	15,2
Nb ₂ C	»	7,86	—	—	—	9,18
NbC	Кубическая	7,56	3753	138,0	51,1	6,0—10,3
NbB ₂	Гексагональная	6,97	3273	150,5	34,0	1,28
NbSi ₂	»	5,42	2423	125,2	50,4	1,20
TaN	»	15,46	3360	251,0	128,0	1,88
TaC	Кубическая	14,30	4153	154,0	42,1	1,20
TaB ₂	Гексагональная	12,88	3373	218,0	37,4	1,28
TaSi ₂	»	8,38	2470	109,5	46,1	1,20

Карбиды этих металлов также устойчивы и при их образовании выделяется значительное количество энергии. Высокая твердость этих соединений, тугоплавкость и электрическая проводимость делают их важными компонентами в сплавах и они получили самостоятельное применение в технике, поскольку представляют собой материал с ценными качествами. Образуются карбиды или непосредственно, или путем вытеснения других металлов из их карбидов:



Некоторые свойства карбидов приведены в табл. 12.21. Карбиды ниобия и тантала можно получить в виде «усов» или нитевидных монокристаллов с очень высокой прочностью.

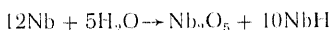
Бориды и силициды *d*-металлов V группы напоминают по свойствам металлообразные соединения *d*-металлов IV группы, но твердость и температура плавления их ниже. Они также играют очень большую роль в создании жаропрочных сталей и сплавов.

Некоторые свойства этих соединений приведены в табл. 12.21.

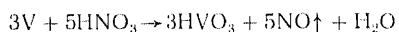
Образование их идет в сплавах при введении туда боридов и силицидов других металлов (ферробор, ферросилиций).

В табл. 12.21 приведены лишь некоторые соединения *d*-металлов V группы. Известно значительно больше этих соединений, и многие из них обладают большой широтой области гомогенности. *d*-Металлы V группы дают большое количество интерметаллических соединений с другими металлами.

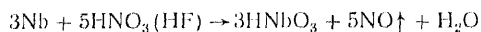
Взаимодействие d-металлов V группы с водой, кислотами и щелочами. Эти металлы (кроме ванадия) хорошо пассивируются и поэтому, несмотря на высокие отрицательные потенциалы растворения, они с кислотами реагируют плохо. Воду они полностью разлагают при высоких температурах:



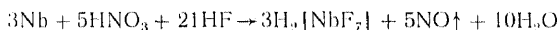
Ванадий окисляется кислотами до высших степеней окисления:



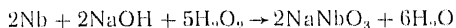
Ниобий и тантал растворяются лишь в смеси азотной и плавиковой кислот; реакция в случае, если плавиковой кислоты мало, протекает по уравнению



при избытке плавиковой кислоты — по уравнению



Со щелочами эти металлы реагируют в присутствии сильных окислителей (пероксидов щелочных металлов):



Образовавшийся ниобат натрия переходит в раствор. Эта реакция используется при травлении металлографических шлифов.

12.7. *d*-МЕТАЛЛЫ VI ГРУППЫ

К *d*-металлам VI группы периодической системы Д. И. Менделеева относятся хром Cr, молибден Mo и вольфрам W. Близок к ним по химическим свойствам уран U, входящий в семейство актиноидов.

В распределении электронов по уровням и подуровням у них наблюдаются отклонения от общей электронной формулы d^4s^2 за счет проскока электронов у хрома и молибдена с подуровня *s* на подуровень *d*, сопровождающегося внутренним возбуждением атома (табл. 12.22).

Нахождение в природе и методы получения металлов в свободном состоянии. Хром встречается в виде своих соединений: хромистого железняка $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, или FeCr_2O_4 ; крокоита PbCrO_4 . Хром в земной коре составляет $6 \cdot 10^{-3}\%$ (мас.). Молибден извлекается из природных соединений молибденита MoS_2 и вольфенита MgMoO_4 , а вольфрам — из шеелита CaWO_4 и вольфрамита $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$. Молибден и вольфрам составляют в земной коре

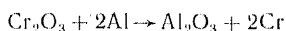
Таблица 12.22. Распределение электронов у *d*-металлов VI группы

Металл	Z	n	Электронные уровни и подуровни													
			3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p
Cr	24	4	2	6	5	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mo	42	5	2	6	10	2	6	5	0	1	—	—	—	—	—	—
W	74	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	0	0	2	—

соответственно $3 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-4}\%$ (мас.). Получают эти металлы двумя путями в двух разных видах так же, как и ванадий.

1. Получают ферросплавы совместным восстановлением оксидов железа и этих металлов. Продукт восстановления оксидов железа и хрома в электропечи представляет собой сплав, содержащий 60—65% хрома и 4—6% углерода. Ферромolibден и ферровольфрам содержат до 50% этих металлов в сплавах с железом. Ферросплавы удовлетворяют черную металлургию как материал для получения легированных сталей, так как в этом случае железо и углерод не мешают процессу легирования.

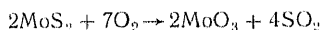
2. В чистом виде выделить эти металлы гораздо труднее, так как они тугоплавки и при высоких температурах обладают высокой химической активностью. Хром в чистом виде выделяют из его оксидов (Cr_2O_3) алюминотермическим путем:



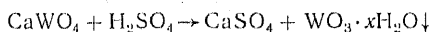
Получаемый этим методом хром загрязнен немного алюминием. Можно выделить хром электролизом раствора $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3$; в этом случае хром, осажденный на катоде, содержит много растворенного водорода, удаляемого вакуумным переплавом.

Особо чистый хром получают вакуумным переплавом расфокусированным электронным лучом. В этом случае хром очень пластичен и может подвергаться прокату и вытяжке (проволока, фольга).

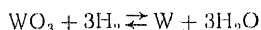
Молибден получают из молибденита, применяя флотационное обогащение: MoS_2 хорошо флотируется, так как сернистые металлы плохо смачиваются водой и вместе с пузырьками воздуха собираются в пене, а оксидная порода скапливается на дне отстойников. Более полному отделению MoS_2 от силикатных и иных пород способствуют флотореагенты — поверхностно-активные вещества, добавляемые в процессе флотации (см. с. 213). Полученный концентрат MoS_2 окисляют и переводят в оксид молибдена:



Вольфрам из природных соединений также переводят в оксид, вытесняя вольфрамовую кислоту из природных минералов:



Оксиды Mo и W восстанавливают водородом и получают тонкие порошки металлов:



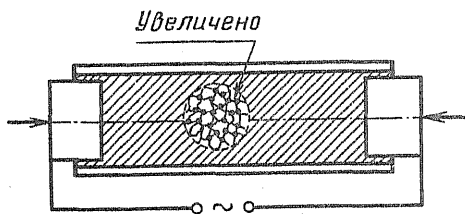


Рис. 177. Схема прессования порошка вольфрама

Их прессуют и, пропуская ток, спекают в «штабики», достаточно прочные для последующей пластической обработки (ковка, прокат). Схема спекания в автосфере водорода представлена на рис. 177. Таким образом, методом порошковой металлургии мы получаем компактный металл без процесса плавления (проволока, лента, пластины).

В настоящее время процесс плавления молибдена и вольфрама не представляет существенных трудностей (плазма, электронный луч, лазер): из них получают литые детали и даже монокристаллы, выращиваемые методом вакуумного плавления.

Применение d-металлов VI группы. Сфера применения этих металлов в машиностроении очень велика и с каждым годом она расширяется. Хром входит как компонент в очень многие сплавы, сообщая им прочность и твердость, а также предохраняя их от окисления. Однако добавление хрома сопровождается некоторым, не очень сильным снижением пластичности. Упрочняющее влияние хрома, например, используется в броневых сталях, инструментальных сталях X12Ф; X12М (12% Cr, ванадий или молибден), конструкционных сталях 30ХГСА; 30ХСА, 20ХНЗА, содержащих марганец Г, кремний С или никель Н. При легировании хромом (более 12%) сталь приобретает свойства «нержавеющей», т.е. хорошо сопротивляется коррозии (1X18Н10Т; X24Н12Т и т.д.). Некоторая потеря пластичности компенсируется введением никеля. Нержавеющие и жаропрочные стали являются однофазными системами тройного твердого раствора Cr—Ni—Fe.

В последнее время широко используются нихромы — сплавы на основе Ni, например X20Н80, в которых вообще отсутствует железо. Упрочненные нихромы (Mo, Ti, В, Si) представляют собой конструкционные материалы, сохраняющие работоспособность до 1373—1473 К. Хром входит в состав медных сплавов, например, сплав BrX0,8 — хромистая бронза — представляет собой упрочняемый сплав, сохраняющий электрическую проводимость чистой меди: из него изготавливают электроды контактных сварочных машин, трущиеся контакты и другие подобные специальные изделия. Наконец, хром входит в состав сплавов на основе титана, алюминия и специальных сплавов, применяемых в электропромышленности. Широко используются антикоррозионные, декоративные и упрочняющие поверхностный слой покрытия из хрома.

Молибден является необходимым компонентом жаропрочных сплавов и, кроме того, используется для создания сплавов на его основе. Высокая температура плавления и хорошие механические свойства делают эти сплавы весьма перспективными.

Вольфрам — самый тугоплавкий металл. Из него изготов-

ляют мощные эмиттеры для вакуумной техники, добавки к вольфраму тория или лантана резко снижают работу выхода электронов. Вольфрам применяется для сварки металлов в инертных газах (Ar, He), в плазмотронах, работающих на Ar или N₂, а также в осветительных лампах (нити накаливания).

В сплавах вольфрам повышает твердость и износостойчивость. Такова сталь для режущего инструмента P18 (ее называют «серебрянка»).

Вольфрам, обладающий большой прочностью и плотностью, употребляется в гироскопических приборах — стабилизаторах. Детали этих приборов (роторы) раньше изготовлялись из целого куска механической обработкой — резанием, теперь же они получают отливкой; вольфрам расплавляют в вакууме, удерживая его магнитным полем, затем магнитное поле выключают и «капля» жидкого вольфрама (массой около 1 кг) падает в медную форму, охлаждаемую водой. После термообработки деталь готова — ее только шлифуют.

В последнее время разработана методика получения вольфрама из газовой фазы восстановлением гексафторида вольфрама водородом на нагреваемых металлических поверхностях, что может быть использовано в технологии изготовления деталей из вольфрама. В большом количестве вольфрам используют в виде карбида для изготовления режущего инструмента («победит» ВК-6).

Однако существенный недостаток вольфрама и молибдена в том, что они легко окисляются в среде, содержащей кислород и тем более галогены, так как не пассивируются (жаропрочны, не жаростойки).

Физические и механические свойства *d*-металлов VI группы приведены в табл. 12.23.

Таблица 12.23. Физические и механические свойства *d*-металлов VI группы

Металл	Плотность, г/см ³	Кристаллическая структура*	Температура, К		Твердость МН/м ²	Предел прочности, МН/м ²	Модуль упругости, ГН/м ²
			плавления	кипения			
Cr	6,2	Объемно центрированная кубическая решетка	2123	2803	1020**	245	245
Mo	10,2		2894	5083	1230	686	323
W	19,1		3663	5923	3430**	1275	411

* Для хрома и вольфрама характерен полиморфизм: помимо объемно центрированной решетки (*α*-форма) эти металлы при особых условиях электроосаждения на катоде приобретают гексагональную решетку плотной упаковки (*β*-форма), но она неустойчива и необратимо переходит в *α*-форму.

** Для сверхчистых металлов твердость, по-видимому, ниже.

Поперечные сечения поглощения тепловых нейтронов для *d*-металлов VI группы следующие (10⁻²⁸ м²): Cr 2,9; Mo 2,4; W 19,2. Таким образом первые два металла устойчивы в средах с высоким уровнем радиации.

Химические свойства *d*-металлов VI группы. *d*-Металлы VI группы менее активны, чем металлы III, IV и V групп, однако, особенно

при высоких температурах, они реагируют очень активно со всеми элементами-окислителями. Они также обладают переменной степенью окисления, зависящей от возбуждения электронов на подуровнях (*s*, *d*). Распределение электронов по уровням и подуровням в атомах этих элементов см. табл. 12.22, а некоторые физико-химические свойства этих атомов приведены в табл. 12.24.

Таблица 12.24. Некоторые физико-химические свойства *d*-металлов VI группы

Металл	Z	Электронная формула	Радиус, нм					Потенциал ионизации, В	Электроотрицательность	Электродный потенциал, В
			A^0	A^{2+}	A^{3+}	A^{4+}	A^{6+}			
Cr	24	$3d^5 4s^1$	0,127	0,082	0,064	—	0,035	6,76	1,6	—0,71
Mo	42	$4d^5 4f^0 5s^1$	0,139	—	—	0,068	0,065	7,10	1,8	—0,2
W	74	$5d^4 5f^0 5g^0 6s^2$	0,137	—	—	0,068	0,065	7,98	1,7	—1,05*

* Электродная реакция: $WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e \rightarrow W + 8OH^-$.

Изменение степени окисления связано с изменением характера химической связи: для высших степеней окисления (+6) характерна ковалентно-полярная связь с полным возбуждением атома ($d^4 s^1 p^1$), для низших степеней окисления (+3 и +2) — ионная связь, а для субоксидов — металлическая связь, как и для соединений с элементами-окислителями, обладающими малой электроотрицательностью.

Отношение к элементарным окислителям. Устойчивых гидридов *d*-металлы VI группы не образуют. Водород с ними образует твердые растворы внедрения; в них он обладает большой диффузионной подвижностью, легко десорбируясь при охлаждении. Так, например, восстановление водородом и дальнейшая обработка в среде водорода молибдена и вольфрама не приводят к повышению хрупкости металлов.

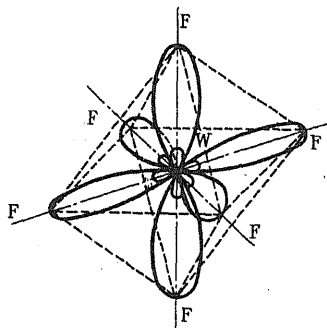


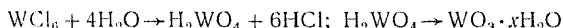
Рис. 178. Октаэдрическое строение молекулы WF_6 .

Галиды *d*-металлов VI группы образуются при непосредственном взаимодействии, а также в результате обменных реакций и при растворении металлов в кислотах. Галиды высшей степени окисления (+6) для хрома не характерны и очень неустойчивы (CrF_6). Молибден и вольфрам образуют фториды и хлориды с ковалентно-полярной связью. Шесть валентных орбиталей гибридизируются и молекула получает симметрию октаэдра (рис. 178). Галиды молибдена и вольфрама в высшей степени окисления легколетучие вещества, которые не могут пассивировать поверхность металла. Поэтому

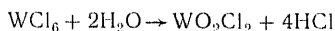
ни Мо, ни W нельзя использовать при высоких температурах в средах, содержащих галогены. Ниже приведены температуры кипения и плавления галидов Мо и W высшей степени окисления.

	MoCl ₆	WF ₆	WCl ₆
Т. пл., К	467	275,5	548
Т. кип., К	541	292,5	619,7

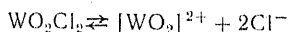
Гидролиз высших галидов протекает до конца или идет по стадиям с образованием промежуточных соединений:



Промежуточные соединения являются оксохлоридами:

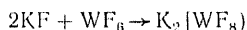


WO₂Cl₂ — хлористый вольфрадил можно рассматривать как соль, так как он диссоциирует по уравнению

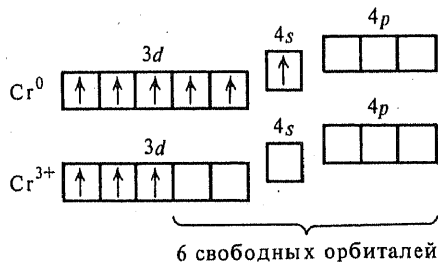


Дальнейший гидролиз приводит к выпадению гидратов.

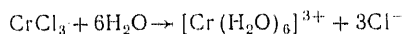
Высшие галиды *d*-металлов также могут образовывать комплексные ионы с координационным числом комплекса *K* = 8:



Для хрома характерны соединения со степенью окисления +3. Их получают непосредственным взаимодействием хрома с галогенами или в других химических процессах. Так, соль CrCl₃ — кристаллы красно-фиолетового цвета — чаще всего находится в полимерном состоянии. Ион Cr³⁺ склонен к образованию многочисленных комплексных солей, в которых лигандами являются H₂O; Cl⁻; NH₃. Склонность к образованию комплексов с координационным числом 6 объясняется структурой иона:



Кроме того, ион Cr³⁺ обладает большим эффективным потенциалом 67,5 В, что делает его активным акцептором. Взаимодействие CrCl₃ с водой сопровождается образованием комплексной соли



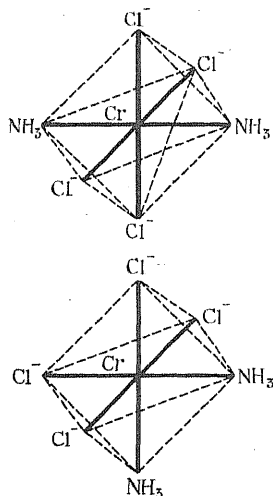
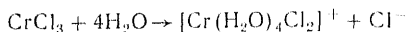


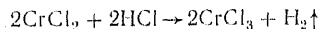
Рис. 179. Изомерия комплексных ионов хрома $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^-$

которая соответствует гексагидрату хлорида хрома. Однако могут образоваться комплексы с участием ионов Cl^- :



Если включить в сферу взаимодействия и аммиак, то могут получиться комплексы, содержащие три лиганда: NH_3 , H_2O и Cl^- . Можно констатировать изомерию комплексных ионов, отличающихся друг от друга не по составу, а по строению. Схема возникновения комплексной изомерии показана на рис. 179. Комплексообразование приводит к изменению цвета ионов в растворах.

Хлорид низкой степени окисления хрома CrCl_2 — типичная соль ионного типа, сильный восстановитель:



Вообще говоря, при низкой температуре хром в значительной степени пассивен к галогенам и нержавеющие стали могут работать в средах, содержащих сравнительно большие концентрации галогенов.

Оксидам d -металлов VI группы тоже свойственны различные степени окисления и различный характер связей — от ковалентно-полярных в высших оксидах до металлической связи в субоксидах. Возможные формы оксидов d -металлов приведены в табл. 12.25, в скобках указаны малоустойчивые соединения.

Таблица 12.25. Оксиды d -металлов VI группы

Металл	Субоксиды с металлической связью	Оксиды с ионной связью	Высшие оксиды, доминирует ковалентно-полярная связь
Cr	Cr_3O	(CrO) ; Cr_2O_3	(CrO_2) ; (Cr_2O_5) ; CrO_3
Mo	Mo_3O	(MoO)	MoO_2 ; MoO_3
W	W_3O	—	WO_2 ; WO_3

Физические свойства оксидов также различны. Наличие субоксидов регистрируется металлофизическими методами, остальные оксиды выделены в свободном виде и их свойства приведены в табл. 12.26.

Химические свойства оксидов d -металлов зависят от степени окисления металла. По существу, лишь один Cr_2O_3 является пассивирующим оксидом при высоких температурах.

Триоксиды CrO₃, MoO₃ и WO₃ являются кислотообразующими оксидами. Наиболее устойчивы кислоты хрома:

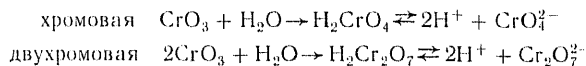
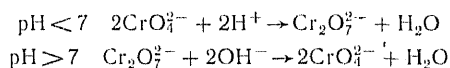


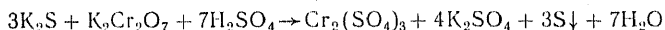
Таблица 12.26. Физико-химические свойства устойчивых оксидов d-металлов VI группы

Оксид	---ΔH ⁰ , кДж/моль	Температура, К		Оксид	-ΔH ⁰ , кДж/моль	Температура, К	
		плавления	кипения			плавления	кипения
Cr ₂ O ₃	1127,8	2538	—	MoO ₃	755,2	1068	1733
CrO ₂	589,9	—	—	WO ₂	562,7	—	—
CrO ₃	573,2	463	Разла- гается	W ₂ O ₅	1401,6	—	—
MoO ₂	543,9	—	—	WO ₃	836,8	1748	2203

Соли этих кислот — хроматы и дихроматы — легко переходят друг в друга в зависимости от pH среды:

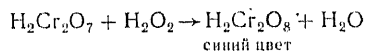


Триоксид хрома CrO₃ (кристаллы красного цвета) и соли его кислот (Na₂Cr₂O₇ — оранжевые кристаллы и Na₂CrO₄ — желтые кристаллы) выступают как очень сильные окислители в химических реакциях:

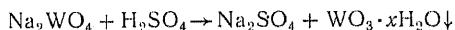


Раствор его соли K₂Cr₂O₇ в концентрированной серной кислоте называется «хромпик» и применяется для обезжиривания стекла, окисления органических соединений и т. д.

Окисляя хромовую кислоту концентрированным пероксидом водорода, можно получить надхромовую кислоту, напоминающую по свойствам надсерную кислоту:

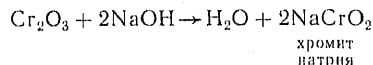


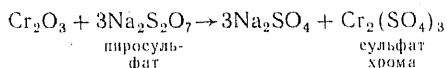
Кислоты молибдена и вольфрама в растворах неустойчивы и выпадают в осадок:



Оксиды со степенью окисления +3 характерны для Cr.

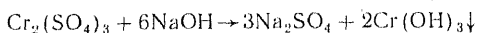
Cr₂O₃ — очень тугоплавкий и твердый оксид, применяющийся в производстве огнеупоров и в качестве абразивного материала: он амфотерен, но малоактивен и реагирует только при сплавлении:



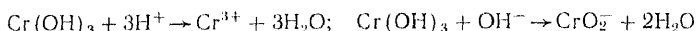


Несмотря на слабо выраженную амфотерность, соединения хрома (+3) типа хромитов необычайно важны в технике. При образовании хромитов железа и никеля получают кристаллы кубической системы — шпинели, обладающие высокой химической устойчивостью. Пассивирующие защитные пленки на нихромах и на нержавеющей сталях обязаны своими свойствами шпинелям $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, или NiCr_2O_4 и $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, или FeCr_2O_4 .

Гидроксиды хрома (+3) получают из растворимых солей, так как Cr_2O_3 не гидратируется:



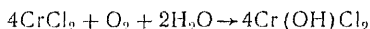
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ — серо-зеленый осадок, растворяется в кислотах и щелочах легко:



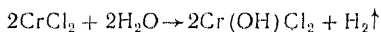
Наиболее устойчивы двойные соли хрома (+3), например $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — хромовые квасцы.

Молибден и вольфрам в степени окисления +3 не имеют устойчивых соединений.

Оксид хрома со степенью окисления +2 неустойчив и, являясь сильным восстановителем, легко окисляется в Cr^{3+} . В солях, особенно двойных, он более устойчив: CrCl_2 , CrSO_4 . В растворах соли легко окисляются кислородом воздуха:



или даже могут разлагать постепенно воду:



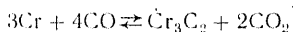
Металлообразные соединения d-металлов VI группы образуются с элементарными окислителями с небольшой электроотрицательностью (N, S, B, Si). Их значение в машиностроительной технологии и в технике очень велико.

Нитриды d-металлов VI группы менее прочны, чем нитриды металлов предыдущих групп, и при их образовании выделяется меньшее количество энергии. Удельное сопротивление у них, как правило, выше и сверхпроводимостью обладают лишь нитриды молибдена. Формулы нитридов довольно разнообразны, но в табл. 12.27 приведены данные для наиболее характерных нитридов R_2N и RN . У этих соединений существует значительная широта области гомогенности.

Образуются нитриды в реакциях между металлами и диссоциирующим аммиаком, а также в смесях O_2 и N_2 при высоких температурах. Наличие нитридов и растворенного азота в металлах понижает их пластические свойства.

Карбиды d-металлов VI группы образуются или при непо-

средственном взаимодействии металлов с углеродом, или в атмосфере CO:

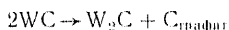


Карбиды этих металлов тугоплавки и очень тверды.

Хром образует карбиды $Cr_{23}C_6$; Cr_7C_3 ; Cr_3C_2 и Cr_4C . В сталях, содержащих хром, карбиды хрома обуславливают их высокую твердость, что позволяет употреблять такие стали для изготовления инструментов. Карбиды хрома устойчивы к воздействию кислот и выделяются из сплавов путем их анодного растворения в нейтральной среде (КСl) или растворением сталей в кислотах.

Молибден также образует ряд карбидов, но наиболее устойчивы Mo_5C и MoC . Аналогичные соединения образует и вольфрам: W_2C и WC . Карбиды молибдена и вольфрама очень тверды и тугоплавки. Наибольшее применение имеют карбиды вольфрама: из них WC почти не уступает по твердости алмазу и немного превосходит карбид титана TiC .

Однако при высоких температурах, которые возникают в зоне резания при больших скоростях обработки металла, происходит превращение карбидов и резец теряет твердость:



Поэтому для пластинок из сплава ВК-6 («победит») скорость резания должна быть ограничена. Технология изготовления аналогична изготовлению сплава ТК-6 (с. 331).

Бориды и силициды Cr , Mo и W играют существенную роль при создании сплавов со специальными свойствами, главным образом жаропрочных сплавов. Они также обладают металлической проводимостью и многие из них способны переходить в сверхпроводящее состояние.

Металлообразные соединения хрома, молибдена и вольфрама очень многочисленны. В табл. 12.27 приведены свойства наиболее типичных соединений.

Хром, молибден и вольфрам образуют много разнообразных интерметаллических соединений, которые позволяют в ряде случаев упрочнять сплавы, содержащие эти металлы как легирующие компоненты, соответствующей термообработкой. В некоторых случаях они играют отрицательную роль, вызывая образование хрупких фаз, снижая пластические свойства металлов.

Взаимодействие d-металлов с водой, кислотами и щелочами. Взаимодействие с агрессивными средами определяется как химической активностью металла, так и степенью пассивации его поверхности оксидными пленками. Наиболее сильно пассивируется хром. Степень его пассивации можно оценить по электродному потенциалу в пассивном состоянии: 1,2—1,3 В. Стандартный потенциал хрома в активном состоянии $\frac{1}{3}Cr^0 \rightarrow \frac{1}{3}Cr^{3+} + e$; $e^0 = -0,74$ В, а потенциал перехода $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$ $e^0 = -0,4$ В.

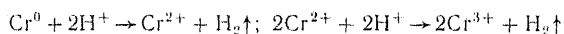
Таким образом, степень пассивации хрома весьма велика; она составляет 1,2 — (—0,74) = 1,94. Поэтому хром в обычном состоя-

Таблица 12.27. Свойства некоторых металлообразных соединений *d*-металлов VI группы

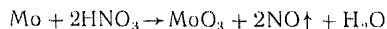
Соединение	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³	Температура плавления, К	$-\Delta H^0$, кДж/моль	Удельное сопротивление, мкОм · см	Температура сверхпроводимости, К
Cr ₃ N	Гексагональная	6,51	1923	105,0	76,0	—
CrN	Кубическая	5,80	Диссоциируют	—	640,0	—
Cr ₂₃ C ₆	»	6,97	1823	108,0	127,0	1,20
Cr ₃ C ₂	Ромбическая	6,68	2168	88,0	75,0	1,20
CrB	»	6,05	2323	—	69,0	1,28
CrB ₂	Гексагональная	5,22	2473	125,5	84,0	1,20
CrSi ₂	»	5,00	1773	119,5	914,0	1,20
Mo ₂ N	»	8,04	Диссоциируют	69,3	19,8	5,0
MoN	Кубическая	8,60	»	—	—	12,0
Mo ₃ C	Гексагональная	8,90	2683	17,6	71,0	2,78
MoC	»	8,40	2973	—	—	9,26
MoB	Ромбическая	8,20	2623	68,0	45,0	Нет
MoB ₂	Гексагональная	7,78	2373	96,0	45,0	»
MoSi ₂	Тетрагональная	6,20	2303	108,5	21,6	»
W ₂ N	Кубическая	12,20	Диссоциируют	71,7	—	—
WN	Гексагональная	12,12	»	—	—	—
W ₂ C	»	17,20	3003	29,6	75,7	2,74
WC	»	15,50	Диссоциируют	38,0	19,2	1,28
α -WB	Ромбическая	15,30	2673	70	—	1,28
WSi ₂	Тетрагональная	9,25	2438	93,5	12,5	1,20

нии с водой не реагирует. Азотная кислота еще сильнее пассивирует хром.

Растворение хрома в соляной и разбавленной серной кислотах протекает ступенчато:

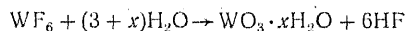
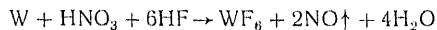


Молибден растворяется в окисляющих кислотах, так как он пассивируется значительно слабее хрома:

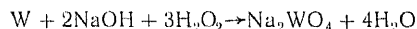


Значительно лучше молибден растворяется в «царской водке».

Вольфрам растворяется в азотной кислоте (в присутствии соляной или плавиковой кислоты):



и в щелочах в присутствии сильных окислителей (Na_2O_2 , H_2O_2):



(вольфрамат натрия растворим в воде). Аналогичная реакция идет и в расплаве щелочей, даже без действия специальных окислителей, за счет кислорода воздуха.

Приведенные выше реакции взаимодействия *d*-металлов VI группы с кислотами используются при травлении изделий, а также для выявления структуры на металлографических шлифах при исследовании сплавов. Травление позволяет наблюдать и тонкую структуру металла, выявляя места выхода дислокаций на поверхность.

12.8. *d*-МЕТАЛЛЫ VII ГРУППЫ

К *d*-металлам VII группы периодической системы Д. И. Менделеева относятся марганец Mn, технеций Tc и рений Re.

Общая электронная формула этой подгруппы металлов d^5s^2 , что означает определенную законченность электронной структуры и ее относительную устойчивость; подуровень *d* заполнен наполовину непарными электронами. Технеций и рений имеют вакантные уровни, что сказывается на их химических свойствах (табл. 12.28).

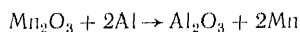
Таблица 12.28. Распределение электронов у *d*-металлов VII группы по уровням и подуровням

Металлы	Z	n	Электронные уровни и подуровни														
			3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d
Mn	25	4	2	6	5	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Tc	43	5	2	6	10	2	6	5	0	2	—	—	—	—	—	—	—
Re	75	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	0	0	2	—	—

Нахождение в природе и получение в свободном виде. Марганец относится к довольно распространенным элементам и его содержание в земной коре определяется в $8 \cdot 10^{-2}\%$ (мас.). Он активен и встречается только в виде соединений: пиролюзит MnO_2 , браунит Mn_2O_3 , гаусманит Mn_3O_4 , марганцовый шпат (родохрозит) $MnCO_3$, родонит $MnSiO_3$, марганцевый блеск MnS . Марганец часто сопутствует железу в его природных соединениях.

Чистый марганец получают электролизом $MnSO_4$ и $MnCl_2$ в щелочной среде с pH 8—8,5 в присутствии $(NH_4)_2SO_4$. Выделяющийся на катоде марганец значительно насыщен водородом и для его дальнейшего использования требуется вакуумный переплав.

Свободный марганец можно получить алюминотермическим путем из MnO_2 , восстановленного предварительно до Mn_3O_4 или Mn_2O_3 . В противном случае реакция идет слишком бурно:



Марганец, полученный этим методом, загрязнен Al, а иногда и Si и Fe, которые восстанавливаются совместно с ним. Однако он достаточно чист для приготовления сплавов в цветной металлургии на базе меди, алюминия, никеля.

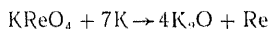
Наиболее часто марганец получают в виде ферромарганца — сплава, содержащего около 80% Mn и получающегося совместным

восстановлением оксидов марганца и железа. Получение ведут в небольших доменных печах с электродуговым подогревом в зоне фурм (доменный ферромарганец, содержащий до 6% С) или в электропечах с принудительным нагревом (электропечной ферромарганец с пониженным содержанием углерода — до 2%). Ферромарганец используется в черной металлургии для раскисления сталей, для извлечения из них серы и для легирования специальных сталей.

Марганец в свободном виде — белый металл с розоватым оттенком; ферромарганец тоже имеет розовый оттенок, но значительно более крупную кристаллическую структуру.

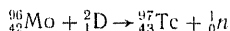
Марганец известен с 1774 г. и давно уже применяется в металлургии сталей и чугуна (зеркальный чугун). Рений открыт И. и В. Ноддак (1924) в результате упорных поисков металла, предсказанного еще Д. И. Менделеевым (двимарганец). Рений был получен в свободном виде из отходов после выделения тантала, ниобия и платиновых металлов. В земной коре содержание рения составляет $10^{-8}\%$ (мас.).

Рений в настоящее время получают в относительно больших количествах, так как его свойства очень ценны для техники. Он имел бы гораздо более широкое применение, если бы был более доступен. Выделяют его из перренатов $KReO_4$ вытеснением металлическим калием:



Полученный порошок обрабатывают методами порошковой металлургии в вакууме или в атмосфере инертных газов (Ar, He).

Технеций в природе не найден и его получают искусственным путем по ядерной реакции:



Он не имеет стабильных изотопов, но один его изотоп имеет период полураспада $2 \cdot 10^5$ лет и может считаться относительно устойчивым.

Физические и механические свойства *d*-металлов VII группы, определяющие их применение в технологии машиностроения, приведены в табл. 12.29.

Физические свойства марганца резко отличаются от свойств других *d*-металлов: отсутствие вакантных подуровней при наполовину законченном подуровне *d* обуславливает устойчивость его электронной оболочки, что, в свою очередь, приводит к уменьшению металлических свойств и снижению концентрации электронов проводимости. Полиморфные превращения марганца в этом отношении характерны: α -Mn — сложный куб из 31 атома, β -Mn — сложный куб из 29 атомов имеют неметаллические структуры кристаллических решеток и только γ -Mn и δ -Mn — типичные металлические структуры, напоминающие γ -Fe и δ -Fe. При общем обзоре свойств *d*-металлов (см. рис. 164, 166) уже фиксировалось внимание

Таблица 12.29. Физические и механические свойства d-металлов VII группы

Металл	Плотность, г/см ³	Кристаллическая структура	Температура, К			Твердость, МН/м ²	Предел прочности, МН/м ²	Модуль упругости, МН/м ²
			превращения	плавления	кипения			
Mn	7,21	$\alpha \rightleftharpoons \beta$ сложный куб сложный куб	1015	—	—	—	—	—
		$\beta \rightleftharpoons \gamma$ сложный куб гранцентрированный куб	1368	—	—	—	—	—
		$\gamma \rightleftharpoons \delta$ гранцен-объемно-центрированный куб центрированный куб	1407	1520	2419	3766	706	197,770
Tc	11,5	Гексагональная решетка плотной упаковки	—	2400	4200	—	—	—
Re	20,99	То же	—	3448	6033	2452	1128	461,000

на характерных отклонениях металлических свойств Mn и особенно пластичности, которая практически равна нулю. Поэтому марганец не может быть использован как основа для конструкционных сплавов, а служит только легирующим компонентом (правда, в последнее время марганец используется при разработке сплавов Д-25).

О применении ферромарганца в черной металлургии как раскислителя и десульфуризатора сталей было указано ранее. Как легирующий компонент марганец обычно повышает твердость и прочность сплава, снижая, однако, при этом его пластические свойства. Он входит в конструкционные стали 30ХГС, 45Г2, увеличивая их прочность и твердость. Особенно тверда и износоустойчива сталь Г12 (сталь Гарфильда), из которой делают бандажные колеса дорожных машин (катки), камнедробилки, шары для мельниц и т. д. Однако эта сталь очень малопластична и склонна к раскалыванию. В цветной металлургии известны сплавы БрМц-5 — марганцовистая бронза, содержащая 5% Mn, БрМц-20 — бронза, содержащая 20% Mn и не уступающая стали по своей прочности, АМц-2,5 — алюминиевый сплав, упрочненный марганцем, и т. д. Есть сплавы специального назначения, например манганин (12% Mn, 3% Ni), обладающий высоким электрическим сопротивлением, и т. д. Соединения марганца также имеют большое значение в технике. Технеций в технике применяется очень мало, но уже есть попытки создания на базе его ингибиторов от электрохимической коррозии, действующих с большой эффективностью.

Рений используется в машиностроении очень мало, так как он очень дорог. Высокотемпературные термодары с участием рения (Re—W) до 3273 К могут работать только в вакууме или в атмосфере сухих инертных газов (Ar, He), так как рений легко окисляется при высоких температурах.

Поперечные сечения поглощения тепловых нейтронов (10^{-28} м^2) для Mn — 12,6, а для Re — 84,0.

Химические свойства d-металлов VII группы. d-Металлы VII группы периодической системы Д. И. Менделеева обладают пониженной активностью по сравнению с d-металлами предыдущих групп. Однако отсутствие пассивирующих оксидных слоев у Mn делает этот металл достаточно активным и взаимодействующим с окружающими средами. Распределение электронов приведено в табл. 12.28, а в табл. 12.30 приводятся некоторые их физико-химические свойства.

Таблица 12.30. Некоторые физико-химические свойства d-металлов VII группы

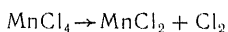
Металл	Z	Электронная формула	Радиусы, нм					Потенциал ионизации, В	Электроотрицательность	Электродный потенциал, В
			A^0	A^{2+}	A^{3+}	A^{4+}	A^{7+}			
Mn	25	$3d^5 4s^2$	0,130	0,091	0,070	0,052	(0,046)	7,432	1,5	-1,05
Tc	43	$4d^5 4f^0 5s^2$	0,136	0,095	—	0,072	(0,057)	7,23	1,9	—
Re	75	$5d^5 5f^0 5g^0 6s^2$	0,137	—	—	0,072	(0,957)	7,87	1,9	—

Для d-металлов VII группы, особенно для марганца, характерен широкий диапазон изменения степеней окисления, рению более свойственны соединения высшей степени окисления. Изменение степени окисления сопровождается изменением характера химических связей (от ковалентно-полярных в соединениях высшей степени окисления до ионной связи в соединениях низшей степени окисления) и характера самого химического соединения. Металлообразных соединений d-металлы VII группы не дают и электрическая проводимость возникает только за счет кислородных вакансий (широта области гомогенности) и имеет полупроводниковый характер.

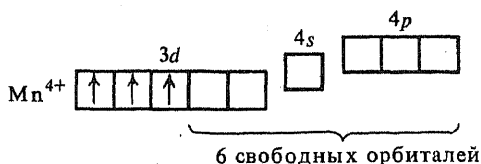
Отношение к элементарным окислителям. Гидриды d-металлов VII группы очень неустойчивы и водород в этих металлах находится в состоянии твердого раствора внедрения. Вообще растворимость водорода в марганце довольно велика, подчиняется закону Сивертса: $[H] = k p_{H_2}^{0,5}$ и увеличивается с повышением температуры, что говорит об эндотермичности процесса растворения. Так как марганец не является основой сплавов, то при горячей обработке металлов (сварка, литье) это не сказывается. Сплавы, содержащие много Mn (BrMn-20), могут при сварке поражаться порами.

Поглощение водорода рением изучено мало.

Галиды d-металлов VII группы довольно многочисленны. Марганец не образует галидов высшей степени окисления. Так, например, с хлором он дает молекулу ионного типа $MnCl_2$, соединение $MnCl_3$ неустойчиво и диспропорционирует на $MnCl_2$ и $MnCl_4$ — соединение, образованное уже ковалентно-полярными связями; оно представляет собой жидкость темно-зеленого цвета, легко разлагающуюся при нагревании:

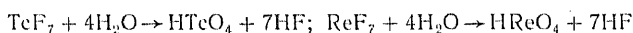


Несколько более устойчивы соединения марганца со степенью окисления +4 в комплексных солях. Координационное число Mn^{4+} $K=6$ соответствует числу свободных орбиталей:

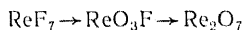


Например, соединение $K_2[MnCl_6]$ довольно устойчиво. Tc и Re образуют галиды в высшей степени окисления. Например, ReF_7 — бледно-желтые кристаллы с т. пл. 321 К. Электронная структура возбужденного атома Re (см. табл. 12.28) изображается формулой $Re\ 5d^5 5f^0 5g^0 6s^2 6p^0 \rightarrow 5d^5 5f^0 5g^0 6s^1 6p^1$.

Возбужденный атом рения имеет 7 непарных электронов, гибридизированные орбитали которых располагаются по осям симметрии пентагональной бипирамиды (рис. 180). Высшие галиды Tc и Re при полном гидролизе дают соответствующие кислоты:



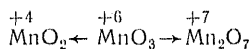
Технеций и рений могут образовать смешанные фториды, т. е. фтороксиды:



Все эти соединения обладают кислотными свойствами.

Оксиды d -металлов VII группы весьма многочисленны и образованы различными по своему характеру связями. Субоксиды для d -металлов VII группы уже не характерны. Возможные формы оксидов d -металлов VII группы приведены в табл. 12.31, малоустойчивые соединения взяты в скобки.

У марганца эти оксиды диспропорционируют, переходя в более устойчивые формы:



Изменение степени окисления изменяет и характер оксидов. Низшие оксиды обладают основным, оксиды промежуточной степени окисления — амфотерным, а высшей степени окисления — кислотным характером. Для марганца характерна легкая изменчивость степеней окисления и соединения марганца с кислородом в химических реакциях являются и окислителями, и восстано-

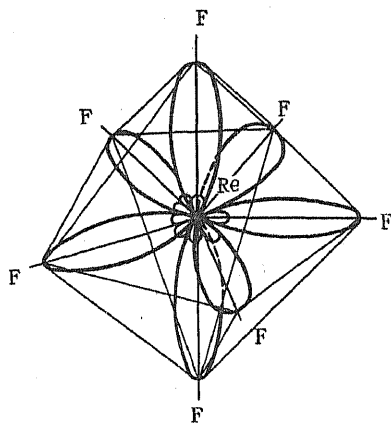


Рис. 180. Схема строения молекулы ReF_7

Таблица 12.31. Оксиды *d*-металлов VII группы

Металл	Субоксиды	Оксиды		
		с ионной связью (основные)	со смешанной связью (амфотерные)	с ковалентно-полярной связью (кислотные)
Mn	Her	MnO; (Mn ₂ O ₃)	MnO ₂	(MnO ₃); Mn ₂ O ₇
Re	Re ₂ O	(Re ₂ O ₃)	ReO ₂	(Re ₂ O ₅); (ReO ₃); Re ₂ O ₇

вителями. Прочность оксидов *d*-металлов VII группы может быть оценена их теплотой образования ($-\Delta H^0$, кДж/моль).

Оксид . . .	MeO	Me ₂ O ₃	MeO ₃	Me ₂ O ₅	MeO ₃	Me ₂ O ₇
Mn	389,53	973,62	524,67	—	—	690,4
Re	—	—	610,8	—	432,9	1244,74

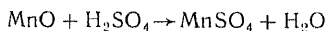
Устойчивость различных оксидов может быть оценена точнее, если определить, сколько энергии выделилось на атом присоединенного кислорода. При образовании гаусманита Mn₃O₄ выделяется энергия (1407,92 кДж/моль), это соединение следует рассматривать как соль, образованную амфотерным оксидом MnO₂ и двумя молекулами основного оксида MnO:



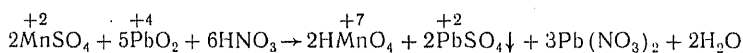
Mn₃O₄ высоко устойчив, так как реакция солеобразования сопровождается выделением энергии:

$$\Delta H^0 = +2 \cdot 389,53 + 524,67 - 1407,92 = -104,25 \text{ кДж/моль.}$$

Оксид MnO представляет собой ионное соединение основного характера, хорошо образующее соли:

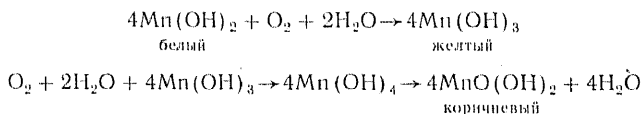


Ион Mn²⁺ в растворе образует аквакомплексы, окрашивающие раствор в слабо-розовую окраску. Координационное число в этих комплексных соединениях $K=6$. Лигандами служат полярные молекулы воды. Из солей иона Mn²⁺ в воде плохо растворимы MnCO₃, MnS, Mn₃(PO₄)₂. Остальные соли растворимы. MnO и его соли в реакциях являются восстановителями:

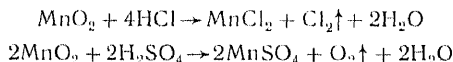


Эта реакция очень чувствительна и служит для определения даже небольших количеств Mn²⁺ в растворе, так как ион MnO₄⁻ обладает весьма интенсивной фиолетовой окраской.

Гидроксид $Mn(OH)_2$ самопроизвольно окисляется кислородом воздуха:

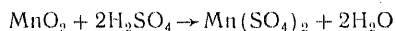


Как промежуточное соединение образуется гидроксид $Mn(OH)_3$. Оксид MnO_2 устойчив и представляет собой природное соединение, но он может восстанавливаться до Mn^{2+} и проявлять себя как сильный окислитель:

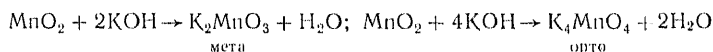


При нагревании MnO_2 восстанавливается до Mn_2O_3 , а затем переходит в гаусманит Mn_3O_4 .

MnO_2 может быть и восстановителем и, окисляясь, переходит в высшие оксиды вплоть до Mn_2O_7 . Амфотерность MnO_2 проявляется слабо, но с концентрированной серной кислотой он дает крайне неустойчивую соль $Mn(SO_4)_2$:

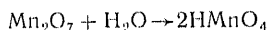


Со щелочами он образует манганиты:



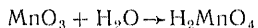
Гаусманит можно рассматривать как соль ортомарганцовистой кислоты.

Высшие оксиды MnO_3 и Mn_2O_7 являются кислотообразующими оксидами и сильнейшими окислителями:



Соли этой кислоты — перманганаты: $KMnO_4$; $Ca(MnO_4)_2$ и т. д. Они относительно устойчивы и употребляются в технике как сильнейшие окислители в кислой среде.

Оксид Mn_2O_7 — неустойчивая жидкость, при 363 К разлагающаяся со взрывом. Оксид MnO_3 также обладает кислотным характером:



Соли кислоты H_2MnO_4 — манганаты, очень неустойчивы и диспропорционируют на Mn^{4+} и Mn^{7+} . Ион MnO_4^{2-} обладает интенсивной зеленой окраской. Все соединения Mn^{6+} неустойчивы, но в щелочной среде ионы MnO_4^{2-} получают некоторую устойчивость.

Окислительный характер высших соединений марганца определяется переходом ковалентно-полярных связей в ионные, что для этого элемента связано со значительным выделением энергии. Схемы строения молекул Mn_2O_7 и $HMnO_4$ приведены на рис. 181. Две пентагональные бипирамиды в молекуле Mn_2O_7 соединены че-

рез атом кислорода, а в молекуле HMnO_4 седьмая гибридная орбиталь связана с гидроксилом. Ионных связей в такой молекуле быть не может, так как энергия ионизации седьмого электрона марганца очень велика: $I_1=7,41$; $I_2=14,5$; $I_3=33,97$; $I_4=53,4$; $I_5=75,8$; $I_6=100,7$; $I_7=127,4$ эВ.

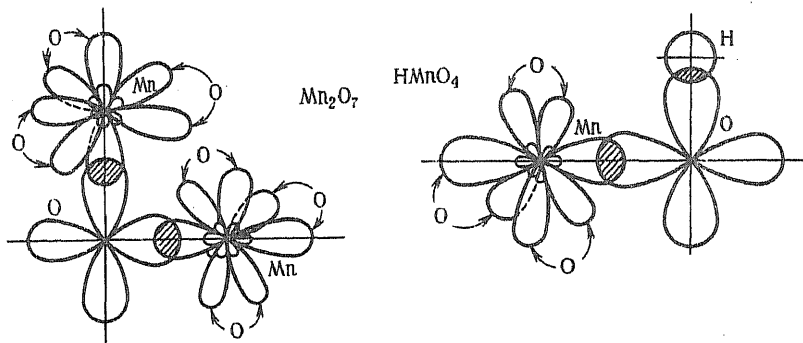
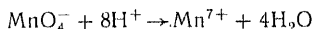
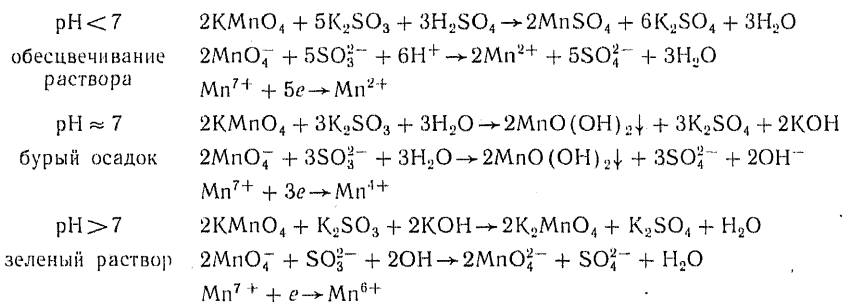


Рис. 181. Схема строения молекул Mn_2O_7 и HMnO_4

Однако ион MnO_4^- отделяется от иона H^+ и в присутствии акцепторов может терять атомы кислорода, ковалентно связанные с марганцем:



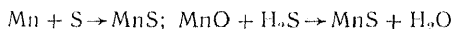
Освобождающийся таким образом Mn^{7+} крайне неустойчив и активно принимает электроны, понижая степень окисления и освобождая большое количество энергии. Однако реакции восстановления Mn^{7+} протекают в зависимости от условий до различных степеней окисления. В растворах эти условия определяются значением рН. Рассмотрим примеры реакций окисления — восстановления с участием KMnO_4 и одного и того же восстановителя K_2SO_3 в зависимости от рН среды:



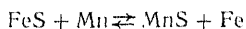
Перманганаты применяются как окислители в пиротехнике, в ракетных топливах $[\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}_2]$ и т. п. Смесь перманганата калия с глицерином, так же как и с другими органическими веществами, воспламеняется самопроизвольно.

Оксиды рения высшей степени окисления более устойчивы и HReO_4 и соли ее — перренаты являются слабыми окислителями. Примерно так же ведет себя технеций.

Сульфиды марганца играют очень важную роль в металлургии сталей и других сплавов. Марганец образует два сульфида: моносульфид MnS и дисульфид MnS_2 , встречающийся в природных минералах. Моносульфид марганца образуется или непосредственно, или путем обменных реакций:



MnS — устойчивое вещество ($\Delta H^0 = -158,77$ кДЖ/моль), плотность $3,99$ г/см³, т. пл. 1883 К, плавится без разложения. Он более прочен, чем сульфиды железа, кобальта, никеля, меди; марганец, введенный как легирующий компонент в сплав, может вытеснить эти металлы, соединяясь с серой:



Сульфид MnS в металлах растворяется очень плохо, и таким образом сера извлекается из жидкого металла и уходит в шлаковые фазы. Такое поведение MnS в процессе кристаллизации сталей предотвращает образование горячих трещин в отливках и при сварке. Поэтому ферромарганец вводится в процессе плавки не только как раскислитель, но и как десульфуризатор металла.

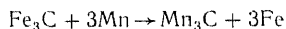
Рений образует сульфиды более высокой степени окисления ReS_2 , Re_2S_7 . Они получают либо непосредственным соединением рения с серой (ReS_2), либо действием сероводорода на перренаты (Re_2S_7).

Соединения d-металлов VII группы с азотом, углеродом, бором и кремнием. Вследствие устойчивости наполовину законченного подуровня d и пониженной химической активности для d -металлов VII группы не характерно образование металлообразных соединений. Лишь силициды этих металлов проявляют электронную проводимость. Проводимость по местам анионных вакансий возможна, так как нитриды, карбиды и другие соединения d -металлов обладают значительной шириной области гомогенности.

Нитриды d -металлов VII группы изучены лишь для марганца. В них марганец проявляет разные степени окисления: Mn_4N , Mn_2N , Mn_3N_2 . Состав Mn_3N_2 уже близок к обычным химическим соединениям. В металлургии в основном используется нитрид Mn_4N , облегчающий поглощение сталями, содержащими марганец, азота из атмосферы диссоциирующего аммиака. Некоторые свойства нитрида Mn_4N приведены в табл. 12.32. Рений также дает соединения с азотом.

Карбиды d -металлов VII группы представляют собой довольно многочисленную группу соединений: Mn_3C , Mn_5C_2 , Mn_{23}C_6 , Mn_7C_3 . В промышленности более всех используется карбид марганца Mn_3C , напоминающий по структуре карбид железа Fe_3C — цементит. Карбид Mn_3C обладает очень высокой твердостью и сопро-

тивлением износу. Марганец может вытеснять другие металлы из карбидов:



Это свойство марганца также используется в металлургии.

Рений также дает соединения с углеродом, но его карбиды еще изучены недостаточно.

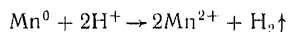
Бориды и силициды *d*-металлов VII группы весьма многочисленны и тоже получили значительное применение в термообработке сложнoleгированных специальных сплавов. Для марганца известны соединения с бором: Mn_4B , Mn_2B , MnB , Mn_3B_4 и MnB_2 . Бориды марганца похожи по свойствам на бориды хрома, с одной стороны, и на бориды железа, с другой. Борид MnB обладает высокими магнитными свойствами и используется при изготовлении постоянных магнитов. Вообще бориды марганца химически активны и разлагаются кислотами, а при нагревании даже водой. Свойства типичных боридов марганца см. в табл. 12.32.

Силициды. Марганец и рений образуют многочисленные силициды. Они обладают небольшой электронной проводимостью. Силициды также используют в жаропрочных сталях, так как карбиды этих металлов в области высоких температур неустойчивы (кроме TiC ; WC ; NbC) и не могут выполнять функции упрочняющих фаз. Соединения с кремнием для марганца и рения: Mn_3Si , Mn_5Si_3 , MnSi , Re_5Si_3 , ReSi , ReSi_2 . Свойства типичных силицидов также приведены в табл. 12.32.

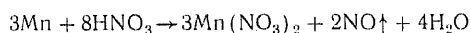
Таблица 12.32. Свойства некоторых нитридов, карбидов, боридов и силицидов *d*-металлов VII группы

Соединение	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³	Температура плавления, К	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	Удельное сопротивление, мкОм · см
Mn_4N	Кубическая	6,76	Диссоциирует	127,0	—
Mn_3C	Ромбическая	6,89	1793	15,05	—
Mn_{23}C_6	Кубическая	7,53	—	—13,8	—
MnB	Ромбическая	6,45	—	—	—
MnB_2	Гексагональная	5,37	—	79,5	—
Mn_3Si	Кубическая	6,60	1393	—	160,0
MnSi	»	5,85	1548	71,0	259,0
ReSi	»	13,04	2173	42,7	736,0
ReSi_2	Тетрагональная	10,71	2203	69,3	7000,0

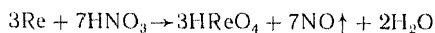
Взаимодействие марганца и рения с кислотами и щелочами. Марганец, обладая большим отрицательным электродным потенциалом ($e^0 = -1,05 \text{ В}$), хорошо растворяется в кислотах:



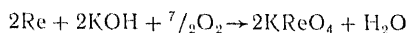
Марганец также реагирует с окисляющими кислотами (HNO_3 , конц. H_2SO_4), так как он не способен сильно пассивироваться:



Рений более пассивен — соляная, разбавленная серная и плавиковая кислоты на него не действуют. Азотная кислота окисляет в ренийевую кислоту:



Так же на рений действуют щелочи в окислительной среде (кислород воздуха, оксиды):



Технеций в основном повторяет свойства рения и марганца, занимая место в периодической системе между ними.

12.9. *d*-МЕТАЛЛЫ VIII ГРУППЫ

К *d*-металлам VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева относятся железо Fe, рутений Ru, осмий Os, кобальт Co, родий Rh, иридий Ir, никель Ni, палладий Pd и платина Pt. Эти девять металлов образуют три триады в соответствии с периодами, в которых они расположены. Свойства их закономерно изменяются в соответствии с заполнением электронами подуровня *d* по горизонтали, позволяя проследить связь *d*-металлов VIII группы с их соседями (VII и I группы), а также закономерно изменяются по вертикали в пределах электронных аналогий.

Рассмотрение свойств этих элементов целесообразно вести по периодам, что соответствует и их применению в технике. Распределение электронов по уровням и подуровням атомов этих элементов в табл. 12.33 приведено именно в таком порядке.

Заполнение электронами *d*-уровня протекает с некоторыми отступлениями, которые особенно резко проявляются в 5-м периоде,

Таблица 12.33. Распределение электронов у атомов *d*-металлов VIII группы по уровням и подуровням

Металл	Z	n	Электронные уровни и подуровни												
			3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s
Семейство железа															
Fe	26	4	2	6	6	2	—	—	—	—	—	—	—	—	
Co	27	4	2	6	7	2	—	—	—	—	—	—	—	—	
Ni	28	4	2	6	8	2	—	—	—	—	—	—	—	—	
Легкие платиновые металлы															
Ru	44	5	2	6	10	2	6	7	0	1	—	—	—	—	
Rh	45	5	2	6	10	2	6	8	0	1	—	—	—	—	
Pd	46	5	2	6	10	2	6	10	0	0	—	—	—	—	
Тяжелые платиновые металлы															
Os	76	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	0	0	2
Ir	77	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	0	0	2
Pt	78	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	0	0	1

где наблюдается проскок электронов с подуровня $5s$ на подуровень $4d$, причем палладий захватывает сразу 2 электрона, уничтожая этим свой внешний электронный уровень.

СЕМЕЙСТВО ЖЕЛЕЗА

Нахождение в природе и получение в свободном виде. Железо — один из наиболее распространенных металлов. Его содержание в земной коре 4—5% (мас.). В природе встречается в виде минералов — руд: магнетит, или магнитный железняк Fe_3O_4 ; гематит, или красный железняк Fe_2O_3 ; гетит, или бурый железняк $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$; сидерит, или шпатовый железняк $FeCO_3$; пирит, или железный колчедан FeS_2 , входящий также в сернистые руды других металлов. В СССР имеются крупные месторождения железных руд — Керчь, Урал, Кривой Рог, Курская магнитная аномалия и др.

Кобальт и никель встречаются значительно реже, их содержание в земной коре соответственно 0,002 и 0,02% (мас.). В природе эти металлы встречаются в виде сернистых и мышьяковых соединений: смальтин $CoAs_2$; кобальт — пирит CoS_2 , линейт Co_3S_4 , кобальтовый блеск $CoAsS$, миллерит NiS , пентландит $(Fe, Ni)S$, купферникель NiS .

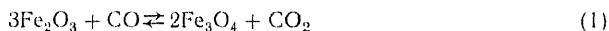
Железные руды богаты металлом и специальных методов их обогащения не требуется. Однако применяется агломерация, т. е. спекание руды по определенной крупности; этот процесс одновременно понижает содержание серы. Руды никеля и кобальта подвергаются сложному обогащению, так как чаще всего они полиметаллически, т. е. содержат несколько различных металлов, сульфиды или арсениды которых предварительно надо отделить друг от друга. Это достигается селективной флотацией.

Железо получали из природных соединений уже в глубокой древности. Оно выплавлялось в печах «домницах» небольшого объема, на древесном угле и при относительно низкой температуре, значительно ниже температуры плавления чистого железа. Железо получалось в виде крицы, которую специальной проковкой превращали в монолитный металл. Железо, восстановленное в условиях ниже температуры плавления, получалось весьма чистым, так как в твердом состоянии оно почти не насыщалось примесями.

Необходимость получения больших масс железа вызывала увеличение объема доменных печей, применение каменного угля в виде кокса, содержащего большое количество серы. Повышение температуры доменного процесса позволило получать готовый продукт — чугуны — в жидком состоянии, обеспечивая этим непрерывность процесса. Однако чугуны — это сплав железа с углеродом; растворяя в себе углерод, железо понижает свою температуру плавления и одновременно насыщается рядом примесей (Mn, Si, S, P), из которых сера и фосфор являются вредными.

Современные доменные печи — это огромные агрегаты с подогревом и обогащением воздуха, работающие по автоматическому циклу. Основой регулирования доменного процесса являются два

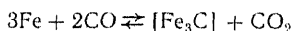
параметра: температура и парциальное давление СО в атмосфере доменной печи. В самом деле, восстановление руды разбивается на несколько стадий по высоте шахты доменной печи (устройство которой известно из курса средней школы):



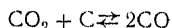
Константа равновесия определяется во всех случаях по формуле

$$K = \frac{(\% \text{CO}_2)}{(\% \text{CO})} = f(T).$$

Температура и концентрация СО определяют не только равновесие, но и кинетику процесса восстановления. При температурах процесса (3) идет интенсивное поглощение углерода железом:



Получающийся карбид железа уходит в раствор железа, а СО₂ вновь превращается в СО за счет реакции с твердым углеродом кокса:



Железо со своим карбидом образует сложную диаграмму плавкости (см. рис. 187). При плавке в доменной печи добавляют флюс, обычно СаСО₃ и SiO₂, в определенных отношениях. Флюс, превращаясь в шлак, позволяет извлекать из металла серу и отчасти фосфор:



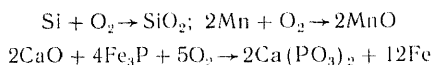
Шлак доменных печей, содержащий СаО, Al₂O₃, SiO₂, используется для приготовления цемента.

Выходящий из доменных печей колошниковый газ, содержащий высокий процент СО, используется в силовых установках, обслуживающих доменную печь, и для подогрева дутья. Чугун разливают в изложницы или сразу, еще в жидком виде, отправляют для переработки на сталь.

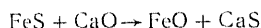
По ГОСТ 3443—46 выпускают доменный чугун различных составов, но в основном это литейный чугун с содержанием углерода около 3%, из которого отливают детали машин, конструкций, станины станков, трубы и т. д., и передельный, предназначенный для переработки на сталь, содержащий углерода до 6% и больше марганца и кремния.

В настоящее время разработан бездоменный процесс получения железа в горизонтально-наклонных печах с последующей магнитной сепарацией. Этот процесс более низкотемпературный. Железо в нем получается в твердом состоянии и значительно чище, а кроме того, он позволяет использовать руды, более бедные металлом. Роль этого процесса пока невелика, но он является перспективным. В одиннадцатом и двенадцатом пятилетних планах предусмотрено развитие метода прямого получения железа из руд в крупных промышленных масштабах.

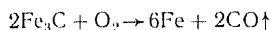
Получение стали из чугуна в настоящее время осуществляется тремя методами: 1) конверторная сталь, включая и конверторы с обогащенным и кислородным дутьем; 2) мартеновская сталь, получаемая в печах Сименс — Мартена с регенерацией теплоты отходящих газов; 3) электросталь, получаемая в электродуговых, индукционных и высокочастотных печах. Этот металлургический процесс обычно применяется для получения высоколегированных сталей с особыми свойствами. Сущность сталеплавильного процесса сводится к окислению примесей в чугуне и снижению содержания углерода:



Продукты окисления отводятся в шлак, который, будучи основным, дополнительно связывает серу:



Окисление углерода идет по реакции



Выделение CO называется процессом «кипения» стали. После удаления примесей сталь освобождается от избытка кислорода — раскисляется — добавлением ферросилиция, ферромарганца, а иногда ферротитана.

В связи с повышенными требованиями промышленности предусмотрены мероприятия по улучшению качества металла путем вакуумного, электрошлакового, плазменного и электронно-лучевого переплава металла. В процессе выплавки конверторной стали широко применяют продувку инертными газами, обработку стали синтетическими шлаками для повышения качества выплаваемых сталей.

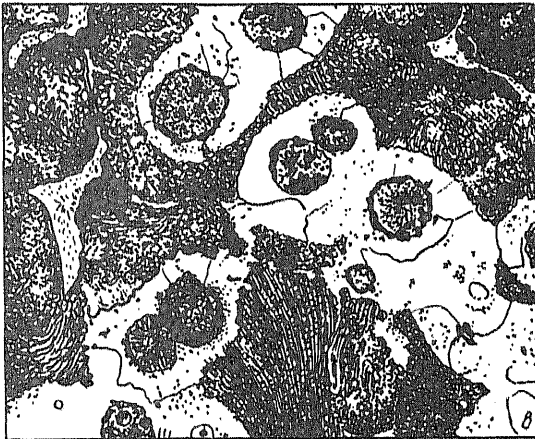
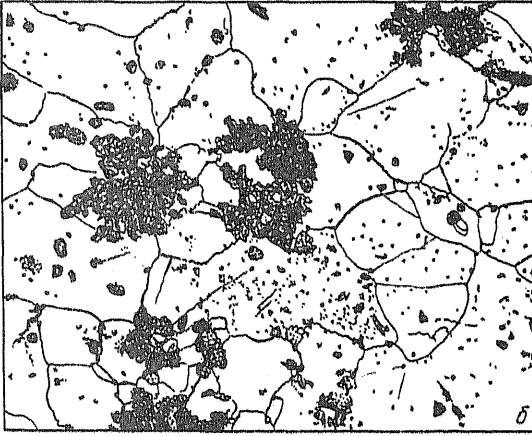
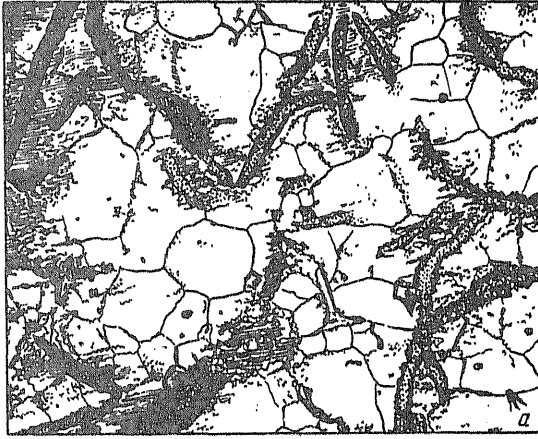
Кобальт и никель переводят из сульфидов и арсенидов в оксиды и их восстанавливают. Окончательное получение и очистка Co и Ni осуществляются электролизом, так как в технике используются эти металлы высокой чистоты.

Применение металлов семейства железа в технике. Ни одна область техники немыслима без железа и его сплавов, и поэтому дать в учебнике подробный обзор применения этих металлов невозможно, да и не следует, так как дисциплины «Технология металлов» и «Материаловедение» специально посвящены этому вопросу. Перечислим только виды применяемых материалов.

Чугуны (передельные чугуны не рассматриваем). В зависимости от состояния углерода в сплаве чугуны бывают «белые», в которых углерод содержится в виде соединения Fe_3C , и «серые», в которых углерод находится в виде графита. Белые чугуны очень твердые и хрупкие. При длительном нагревании карбид Fe_3C разлагается: $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$ (α -графит) и получается серый чугун.

Обычно графит выделяется при этом в виде пластинок, чем силь-

Рис. 182. Микрофотографии серого чугуна с пластинчатым графитом (а), ковкого чугуна с хлопьевидным графитом (б) и высокопрочного чугуна со сферондальными включениями графита (в) ($\times 200$)



но снижает механические свойства чугуна; последний может работать практически только на сжатие и значительно хуже на изгиб. Эти чугуны маркируются СЧ 38-60, СЧ 21-40 и т. д. Первая цифра показывает предел прочности на сжатие, а вторая — предел прочности на изгиб. Например, СЧ 38-60 имеет предел прочности на сжатие ~ 380 МН/м² и предел прочности на изгиб ~ 600 МН/м².

Можно выделить графит в виде хлопьев — такой чугун называют «ковким» и работает он на растяжение лучше. Маркируется: КЧ 35-10 — ковкий чугун с пределом прочности на разрыв 350 МН/м² и удлинением 10%.

При добавке магния и других веществ выделение графита происходит в виде глобул или включений сферической формы; такие чугуны очень прочны (марка ВЧ 60-2 предел прочности на разрыв 600 МН/м² и удлинение 2%). Прочность их приближается к прочности углеродистой стали. Микрофотографии структур чугунов приведены на рис. 182.

Стали представляют собой многочисленную группу материалов, которые классифицируются по составу, структуре, свойствам и назначению.

Низко- и среднеуглеродистые стали — обычный конструкционный материал — сталь 10; сталь 35 — содержание углерода до 0,35%, легирующих компонентов 1—1,5%. Высокоуглеродистые стали сейчас легируют; это стали инструментальные и специального назначения 40Х12, 60ХНМ, содержание углерода в которых соответственно 0,4 и 0,6%.

Низколегированные стали содержат до 5% легирующих компонентов. Например, 40ХГС (0,4% С; хрома, марганца и кремния до 1% каждого). Это упрочненные конструкционные стали.

Высоколегированные стали содержат значительно больше легирующих компонентов. Например, 1Х24Н12М2Т — это жаропрочная сталь; она содержит до 0,1% углерода, 24% Сг, 12% Ni, 2% Мо и до 1% Ti; на железо остается лишь 62%.

Как уже было сказано выше, никель в больших количествах используется как легирующий компонент в сталях, но употребляется также и в сплавах на своей основе (нихромы), иногда сложного состава, для работы в области высоких температур. Большое количество никеля идет на обработку поверхностей — никелирование. Кобальт применяется для приготовления жаропрочных сплавов, сплавов со специальными свойствами (ковар, нимоник и т. д.), а также для изготовления сверхтвердого инструмента (ВК-6; ТК-6).

Физические и механические свойства чистых металлов приведены в табл. 12.34.

Для *d*-металлов VIII группы семейства железа поперечные сечения захвата тепловых нейтронов следующие (10^{-28} м²): Fe — 2,43; Со — 34,8; Ni — 4,5.

Таким образом железо, никель и их сплавы могут эксплуатироваться в средах высокой радиации. Кобальт, имея высокое значение сечения захвата тепловых нейтронов, будет переходить в активное состояние, образуя изотопы.

Таблица 12.34. Физические и механические свойства *d*-металлов VIII группы семейства железа

Металл	Плотность, г/см ³	Кристаллическая структура	Температура, К			Твердость, МН/м ²	Предел прочности, МН/м ²	Модуль упругости, ГН/м ²
			превращения	плавления	кипения			
Fe*	7,86	$\alpha\text{-Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe}$ объемно-центрированный кубический	1183	—	—	490	295	206
		$\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \delta\text{-Fe}$ гранецентрированный кубический	1663	1812	3029	—	—	—
Co	8,33	$\alpha\text{-Co}$, гексагональная плотная упаковка	690	—	—	480—1200	333	203
		$\beta\text{-Co}$, гранецентрированная кубическая	—	1768	2853	—	—	—
Ni	8,90	Гранецентрированная кубическая	—	1726	2709	590	390	196

* β -Превращение железа проявляется в потере магнитных свойств (точка Кюри).

Химические свойства *d*-металлов VIII группы семейства железа.
Химическая активность *d*-металлов VIII группы значительно ниже, чем металлов групп IV, V, VI, VII, и закономерно понижается в зависимости от заполнения электронами подуровня *d*. Изменение степени окисления происходит в меньших пределах и соединения высшей степени окисления не характерны (Fe). Некоторые свойства атомов этих элементов приведены в табл. 12.35.

Таблица 12.35. Некоторые физико-химические свойства *d*-металлов VIII группы

Металл	Z	Электронная формула	Радиусы, нм			Потенциал ионизации, В	Электроотрицательность	Электродный потенциал, В
			A ⁰	A ²⁺	A ³⁺			
Fe	26	3d ⁶ 4s ²	0,126	0,080	0,067	7,9	1,8	—0,441
Co	27	3d ⁷ 4s ²	0,125	0,078	0,064	7,85	1,7	—0,277
Ni	28	3d ⁸ 4s ²	0,123	0,074	0,059	7,633	1,8	—0,255

Высшая степень окисления (+6) встречается только у железа и образуется за счет ковалентно-полярных связей. При степени окисления +3 и +2 — связи ионные, но для степени окисления +3 у железа сохраняются и ковалентные связи. Металлообразные соединения для этих металлов не характерны и только силициды их обладают значительной электрической проводимостью.

Отношение к элементарным окислителям. Гидриды для металлов семейства железа не получены, так как их химическая активность слишком мала. Только для железа известен крайне неу-

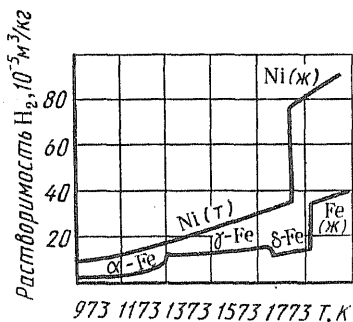
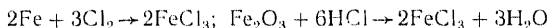


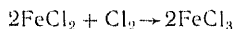
Рис. 183. Растворимость водорода в железе и никеле в зависимости от температуры ($p_{H_2} = 1,013 \cdot 10^5$ Па)

единение с галогенами происходит или непосредственно, или путем обменных реакций (железо горит в хлоре):

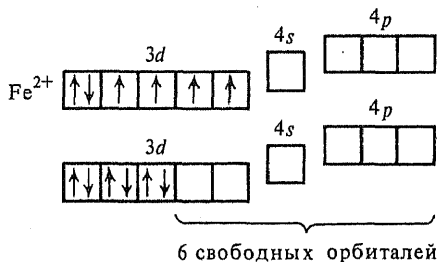


$FeCl_3$ дает димер Fe_2Cl_6 и обладает очень большой летучестью.

Хлорид железа $FeCl_2$ представляет собой типичную соль с ионными связями. Обладает довольно сильными восстановительными способностями, окисляясь в трихлорид:



В растворах $FeCl_2$ и $FeCl_3$ гидролизуются, создавая $pH < 7$. Эти соединения склонны к образованию комплексов с координационным числом $K=6$. Вообще ион Fe^{2+} имеет 4 свободные орбитали, но если непарные электроны в подуровне d перейдут в электронные пары, то образуется 6 свободных орбиталей:

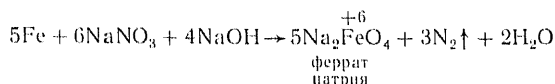


В частности, образуя аквакомплексы $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, ион железа Fe^{2+} окрашивает раствор в зеленый цвет, а ион железа Fe^{3+} — желто-коричневый.

Кобальт образует CoF_3 , проявляя окислительное число +3, а никель дает только соединение $NiCl_2$, также являющееся типичной солью.

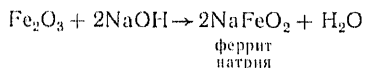
Железу и кобальту свойственно координационное число $K=6$, а никелю — два координационных числа $K=6$ и $K=4$.

В оксидах d -металлы семейства железа, как правило, имеют окислительные числа $+2$ и $+3$ и только железо проявляет высшую степень окисления $+6$. Высший оксид железа образуется в сильно окислительной среде:

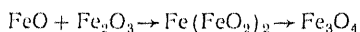


FeO_3 — кислотообразующий оксид железной кислоты H_2FeO_4 , которая в свободном виде не получена. Соли этой кислоты — ферраты — сильные окислители. Пленка FeO_3 образуется при пассивировании железа в азотной кислоте (концентрированная с добавкой NaNO_2).

Оксид Fe_2O_3 образуется при непосредственном взаимодействии железа с кислородом, обнаруживает амфотерные свойства, но не в растворах, а при высоких температурах (спекание):



При реакции Fe_2O_3 с оксидом FeO образуется феррит железа:



Соединение Fe_3O_4 отличается повышенной устойчивостью и встречается в природе в виде минерала магнетита. Обладает полупроводниковыми и магнитными свойствами (ферриты). С кислотами Fe_2O_3 реагирует как основной оксид.

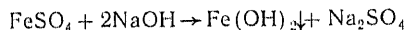
Низший оксид железа FeO обладает только основными свойствами; в свободном виде устойчив только при высоких температурах ($T > 845 \text{ K}$). Оксиды железа и железо дают сложную диаграмму плавкости, рассмотрение которой выходит за рамки данного курса.

Кобальт и никель проявляют в оксидах степень окисления $+2$; соединения, в которых они проявляют степень окисления $+3$, мало устойчивы. Относительная устойчивость оксидов d -металлов семейства железа характеризуется энергией их образования ($-\Delta H^0$, кДж/моль).

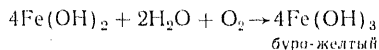
Оксид	MeO	Me ₂ O ₃	Me ₃ O ₄
Fe	269,87	816,72	1116,29
Co	230,58	—	822,16
Ni	244,35	—	—

Оксиды d -металлов семейства железа образуют гидраты основного характера, получаются в результате обменных реакций.

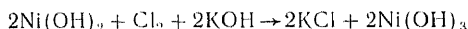
Гидроксиды железа ($+2$, $+3$) получают из их растворимых солей:



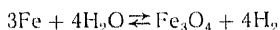
Серо-зеленый осадок гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$ на воздухе темнеет и переходит в гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Гидроксиды Co^{2+} и Co^{3+} в зависимости от образования аваккомплексов и количества гидратирующих молекул воды изменяют свою окраску с розовой на синюю. Гидроксиды Ni^{2+} и Ni^{3+} обладают различной устойчивостью, и это широко используется в технике, так как на окислительной способности Ni^{3+} основано действие щелочных аккумуляторов. Гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$ окисляется как электрическим током на аноде, так и свободными галогенами:

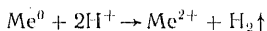


Взаимодействие d-металлов семейства железа с кислотами, щелочами и водой. С водой Fe, Co и Ni реагируют только при высоких температурах, разлагая ее по уравнению



Освобождающийся водород может частично растворяться в железе, делая его более хрупким. Кобальт и никель ведут себя аналогично.

В кислотах все металлы растворяются с выделением водорода:



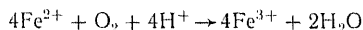
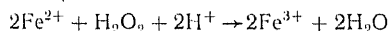
В окисляющих кислотах (HNO_3 , концентрированная H_2SO_4) железо образует ионы Fe^{3+} :



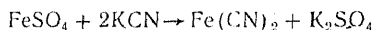
Соли железа растворимы в воде, кроме $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ и $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, а также солей сероводорода — сульфидов.

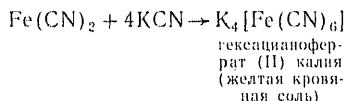
Помимо обычных солей d-металлы семейства железа образуют многочисленные комплексные соли, для которых характерным является координационное число $K=6$. Особо прочные комплексные соли образует железо с ионами CN^- в качестве лигандов. «Желтая» и «красная кровяная соль», как раньше называли комплексные соединения железа — гексацианоферраты, уже давно использовались в машиностроении для химико-термической обработки стальных поверхностей — цианирование.

Соли железа (II). Главными солями железа (II) являются галиды и сульфаты — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или смешанный сульфат — соль Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Последняя соль наиболее устойчива, так как в водных растворах ион Fe^{2+} легко окисляется в Fe^{3+} :

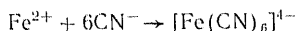


Комплексные соединения железа (II) образуются при избытке ионов CN^- :

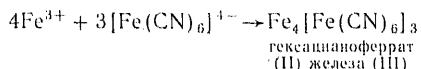




или

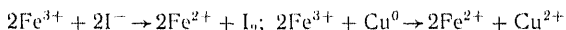


Полученный комплексный ион очень устойчив и обладает диамагнитными свойствами. Его константа нестойкости $1 \cdot 10^{-24}$. Он входит в состав многих комплексных солей, а с ионом Fe^{3+} образует соединение, окрашенное в яркий синий цвет:

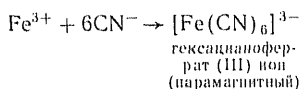


Это соединение используется как краска — берлинская лазурь, а реакция служит для обнаружения Fe^{3+} даже при ничтожных его концентрациях в растворе.

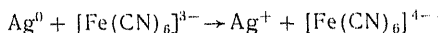
Соли железа (III). Соли железа (III) весьма гигроскопичны и подвержены гидролизу: FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Наиболее употребительной солью является хлорид железа (III). Ион Fe^{3+} является довольно сильным окислителем, переходя в ион Fe^{2+} :



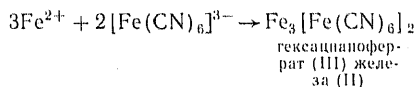
(последняя реакция используется при травлении меди и ее сплавов). С ионом CN^- ион Fe^{3+} также образует комплексы с координационным числом $K=6$:



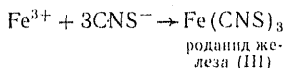
Соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексациано(III)-феррат калия (красная кровавая соль), содержащая Fe^{3+} в комплексном ионе, является слабым окислителем:



(применяется при ослаблении негативов в фотографии). С ионом Fe^{2+} ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ также образует соль, окрашенную в интенсивный синий цвет, — турбулева синь:

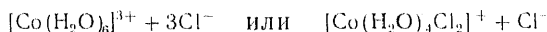


Характерной реакцией на ион Fe^{3+} является реакция с роданидом аммония NH_4CNS :



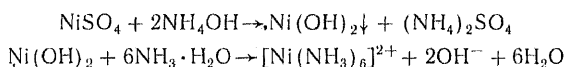
$\text{Fe}(\text{CNS})_3$ обладает интенсивной красной окраской.

Соли кобальта (II) и (III) так же, как и ионы железа, легко образуют комплексные соли с координационным числом $K=6$ с лигандами Cl^- ; NH_3 ; H_2O ; CNS^- . Так, например, соль $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ может рассматриваться как комплексная соль (раствор):

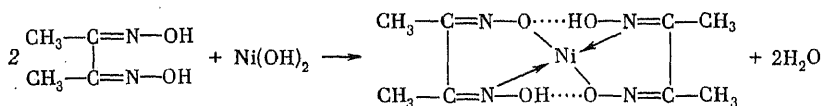


В присутствии аммиака состав комплексного иона может быть еще более сложным, так как полярные молекулы также могут быть лигандами. При асимметричном расположении лигандов во внутренней сфере возникает стереоизомерия комплексных ионов.

Устойчивы только те соли Ni, в которых он проявляет степень окисления +2. Ионы Ni^{2+} окрашивают водные растворы в зеленый цвет (NiSO_4 , NiCl_2 и т. д.). Комплексные соединения никеля с аммиаком ($K=6$) окрашивают раствор в темно-синий цвет:



Действуя на этот раствор реактивом Чугаева (диметилглиоксим), можно количественно осадить Ni^{2+} в виде розового осадка — никельдиметилглиоксима:



В молекуле никельдиметилглиоксима кроме обычных связей содержится донорно-акцепторные связи (\rightarrow) и водородные (\cdots).

В машиностроительной технологии широко используется комплексное соединение $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$, из которого хорошо осаждается никель электролизом — никелирование. Никель из раствора можно восстановить каким-либо восстановителем и без электролиза, так как активность его очень невелика.

d-Металлы семейства железа образуют особого типа комплексные соединения с CO — карбонилы. Карбонилы — летучие жидкости, легко разлагающиеся с выделением чистых металлов, что и используется в технике (карбонильное железо, карбонильный никель). Так, например, пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — сильно преломляющая жидкость, растворимая в органических растворителях, легколетучая (т. пл. 253 К, т. кип. 376 К).

Карбонилы получают взаимодействием тонких порошков металлов и газообразного CO при повышенном давлении и при обычной температуре или при нагревании (500—600 К). По строению их можно рассматривать как соединения нейтральных атомов с химически активными молекулами CO. Атом железа захватывает *s*-электроны и образует электронные пары в подуровне *d*, освобождая при этом 5 валентных орбиталей, как это показано на рис. 184. Вакантные орбитали, гибридизируясь, получают ориентацию тригональной бипирамиды, по вершинам которой и располагаются молекулы CO,

вступая в донорно-акцепторную связь с вакантными орбиталями. Подобная структура молекулы подтверждена экспериментально.

Карбонилы могут вступать в соединения путем замены части молекул CO на атомы галогенов, например $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}]$.

Кобальт образует сложные карбонилы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, а никель дает тетракарбонил никеля по схеме, аналогичной образованию пентакарбонила железа (рис. 185). $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — бесцветная жидкость, т. пл. 292,3 К, т. кип. 316 К.

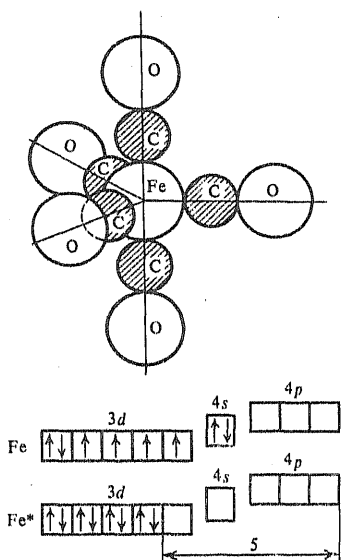


Рис. 184. Схема строения пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$

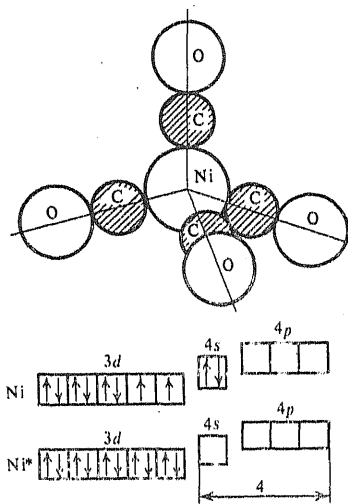


Рис. 185. Схема строения тетракарбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Длительное время карбонилы не находили промышленного использования, но сейчас их широко применяют в так называемой газофазной металлургии не только для получения тонких порошков чистых металлов железа, никеля, хрома и кобальта, но и для нанесения покрытий на металлы, а также получения готовых изделий, используя разложение карбониллов на нагретых до определенной температуры металлических поверхностях.

Сульфиды, карбиды, нитриды d-металлов семейства железа. Сульфиды d-металлов ухудшают механические свойства сплавов на основе железа, кобальта и никеля, способствуя возникновению горячих трещин при кристаллизации. Это вызвано тем, что сульфиды FeS , CoS и NiS хорошо растворимы в жидких металлах и при кристаллизации дают легкоплавкие эвтектики, т. е. в момент почти полного затвердевания металла между твердыми кристаллами создаются жидкие прослойки эвтектического сплава, являющиеся зародышами горячих трещин.

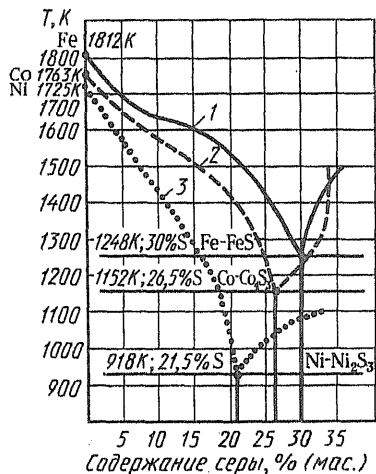
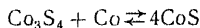


Рис. 186. Диаграммы плавкости железа, кобальта и никеля с серой: 1 — часть диаграммы плавкости Fe—S; 2 — часть диаграммы плавкости Co—S; 3 — часть диаграммы плавкости Ni—S

ского значения, так как в контакте с жидким металлом они переходят в моносulfиды:



Карбиды *d*-металлов семейства железа химически мало устойчивы и, кроме того, они все эндотермичны. Некоторые свойства карбидов этих металлов приведены в табл. 12.36.

Т а б л и ц а 12.36. Некоторые свойства карбидов *d*-металлов семейства железа

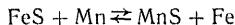
Карбид	Плотность, г/см ³	Температура плавления, К	—ΔH ⁰ , кДж/моль	Кристаллическая структура
Fe ₃ C	7,67	1923	—24,2	α↔β-превращение, ромбическая
Co ₃ C	8,07	2573	—16,7	Ромбическая
Ni ₃ C	7,96	2373	—38,5	Гексагональная

Железо и кобальт имеют и другие формы карбидов: Fe₂C, CoC. Химическая устойчивость карбида железа (Fe₃C — цементит) значительно повышается в растворе железа, так как при растворении значительно возрастает энтропия и изменяется энергия Гиббса. Поэтому, если при превращении белого чугуна в серый карбид разлагается, то в сталях при малом содержании углерода карбид в состоянии твердого раствора будет устойчив.

Карбид железа и железо образуют довольно сложную диаграм-

На рис. 186 приведены совмещенные диаграммы плавкости Fe—FeS, Co—Co₃S₃ и Ni—Ni₃S₂, на которых можно видеть низкие температуры соответствующих эвтектик.

Введение марганца в состав сплава позволяет улучшить его качества: марганец вытесняет металлы из их сульфидов и сам образует сульфид MnS с т. пл. 1880K, не растворяющийся практически в металлах. Переводя таким образом серу в тугоплавкое соединение, уходящее в шлак, снимают ее вредное влияние на кристаллизацию и избегают образования горячих трещин. Для этого нужен некоторый избыток марганца, так как реакция обратима:



Высшие сульфиды Fe₂S₃, FeS₂, Co₃S₄ и Ni₃S₄ не имеют практического значения, так как в контакте с жидким металлом они пере-

Таблица 12.37. Свойства некоторых нитридов, боридов и силицидов *d*-металлов семейства железа

Соединение	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³	Температура плавления, К	$-\Delta H^0$, кДж/моль	Удельное сопротивление, мкОм · см
Fe ₄ N	Кубическая	6,57	943	10,9	—
Fe ₃ N	Гексагональная	—	—	—	—
FeB	Ромбическая	7,15	1813	—	—
Fe ₃ Si	Кубическая	7,24	1573	—	130,0
FeSi	»	6,16	1683	80	271,0
FeSi ₂	Тетрагональная	4,75	1483	—	1000,0
Co ₃ N	Гексагональная	7,10	Разлагается	-8,36	—
CoB	Ромбическая	7,25	—	—	—
Co ₂ Si	»	7,46	1605	115,0	66,2
CoSi	Кубическая	6,60	1688	100,0	86,0
CoSi ₂	»	4,94	1550	103,0	68,0
Ni ₃ N	Гексагональная	7,66	Разлагается	-0,836	2,8 · 10 ³
NiB	Ромбическая	6,50	1293	—	—
Ni ₃ Si	Кубическая	7,91	1523	148,5	93,0
NiSi	Ромбическая	5,86	1273	84,5	20,2
NiSi ₂	Кубическая	4,84	1553	—	118,0

лучение такой мощности нельзя применить для дефектоскопии легких металлов вследствие малой поглощающей способности последних. Применяя соответствующие экраны и ослабители, можно расширить область применения радиоактивного кобальта.

Этот же изотоп применяется в медицине для разрушения злокачественных опухолей γ -излучением (кобальтовая пушка).

С помощью изотопов в машиностроении изучают износ деталей машин, инструмента, цилиндров двигателей и т. д. Для этой цели употребляется изотоп ⁵⁵Fe с периодом полураспада $T_{0,5}=45,1$ сут. Этот изотоп получают соответствующим облучением прямо на готовых к испытанию деталях. В результате получается непрерывная информация о ходе процесса трения и износа.

ПЛАТИНОВЫЕ *d*-МЕТАЛЛЫ VIII ГРУППЫ

В семейство платиновых *d*-металлов VIII группы входят следующие металлы:

5-й период — рутений Ru, родий Rh и палладий Pd;

6-й период — осмий Os, иридий Ir и платина Pt.

Распределение электронов по уровням и подуровням в атомах этих элементов см. табл. 12.33. Там же указаны и отклонения от общего порядка в наборе электронов.

Нахождение в природе и получение *d*-металлов семейства платины. Платиновые металлы, как металлы малой химической активности, находятся в свободном состоянии в виде чистых металлов или природных сплавов. Все они относятся к редким металлам, так как их содержание в земной коре очень мало, % (мас.): Pt $2 \cdot 10^{-5}$, Ir $1 \cdot 10^{-6}$, Os $5 \cdot 10^{-6}$, Ru и Rh по $1 \cdot 10^{-6}$ и Pd $2 \cdot 10^{-7}$. Получение платиновых металлов сопряжено с переработкой больших масс гор-

ных пород, а затем со сложными химическими процессами разделения этих металлов.

До революции Россия была крупным экспортером платины в «сыром» виде, т. е. без отделения от сопутствующих металлов. Продавая за бесценок это сырье, Россия ввозила из-за границы (из Германии) чистую платину, палладий и другие металлы. В первые же годы после революции «сырую» платину начали обрабатывать на месте добычи и спекуляция на богатствах России была прекращена. СССР экспортирует только чистые металлы по цене, установленной на мировом рынке.

Физические свойства платиновых металлов при их относительно малой химической активности необычайно ценны. Основные свойства платиновых металлов приведены в табл. 12.38.

Таблица 12.38. Физические и механические свойства *d*-металлов VIII группы семейства платиновых

Металл	Плотность, г/см ³	Кристаллическая структура	Температура, К		Твердость, МН/м ²	Предел прочности, МН/м ²	Модуль упругости, ГН/см ²
			плавления	кипения			
Легкие платиновые металлы							
Ru	12,8	Гексагональная	2673	4473	2160	—	420
Rh	12,42	плотная упаковка Гранцентрированная кубическая	2239	4173	1150	—	280
Pd	12,03	То же	1828	3443	300	200	115
Тяжелые платиновые металлы							
Os	22,7	Гексагональная плотная упаковка	2973	4873	3920	—	—
Ir	22,65	Гранцентрированная кубическая	2727	4773	1670	—	520
Pt	21,45	То же	2047	4073	392	150	170

Применение платиновых металлов в технике. По своим свойствам платиновые металлы являются для современной техники очень ценными конструкционными материалами (высокие температуры плавления, сопротивление агрессивным средам, механические свойства), но малое содержание и высокая стоимость (валютные металлы) резко ограничивают их применение. Однако платиновые металлы используются в современном машино- и приборостроении в тех случаях, когда они незаменимы.

Платиновые *d*-металлы VIII группы обладают сильно отличающимися в семействе поперечными сечениями поглощения тепловых нейтронов (10^{-28} м²): Ru 2,46; Rh 150,0; Pd 8,0; Os 14,7; Ir 440; Pt 8,1. Таким образом в условиях радиации Rh и Ir неустойчивы и образуют радиоактивные изотопы.

Самым прочным металлом является Иг, если оценивать его прочность по модулю нормальной упругости (модуль Юнга).

Некоторое применение платиновых металлов. Термопары из платиновых металлов являются прецизионными, так как отличаются высокой устойчивостью в работе. Термопары, изготовленные из чистой платины и сплава платины с родием (10%) Pt—(Rh)Pt, позволяют измерять температуру в широких диапазонах, так как имеют почти линейную связь между температурой и термоэлектродвижущей силой. Для более высоких температур (2300 К) употребляют термопары из иридия и его сплавов с родием.

Рутений и осмий, обладая колоссальной твердостью, применяются в сплавах с другими платиновыми металлами для создания недеформирующихся контактов (контактов механических и электрических приборов, наплавка перьев). Сплавы платины с иридием обладают малым коэффициентом линейного расширения и используются для эталонных изделий (эталон метра, например), а также для деталей приборов высокой точности. Родий используют для нанесения неокисляющихся твердых слоев, обладающих высокой отражательной способностью. Палладий в сплавах с Au, Ag, Pt идет на изготовление неокисляющихся контактов в электрических приборах (счетные машины). Губчатый палладий, обладающий высокой адсорбционной способностью, используется как геттер в вакуумных установках.

Платина очень пластична, хорошо сплавляется со стеклом и применяется в электровакуумной технике, а также для покрытий других металлов. Платиновые металлы находят большое применение в химической промышленности как катализаторы и для изготовления особо ответственной аппаратуры, устойчивой в агрессивных средах.

Химические свойства d-металлов VIII группы семейства платиновых. Несмотря на малую химическую активность, платиновые металлы вступают во взаимодействие с окружающими средами, особенно при высоких температурах. Очень часто недостаточное знание свойств платиновых металлов приводит к их неоправданной потере и к выходу из строя конструкции или прибора. Физико-химические свойства атомов этих элементов приведены в табл. 12.39.

Т а б л и ц а 12.39. Некоторые физико-химические свойства d-металлов VIII группы семейства платиновых

Металл	Z	Электронная формула	Радиусы, нм						Потенциал ионизации, В	Электроррицательность	Электродный потенциал, В
			A ⁰	A ²⁺	A ³⁺	A ⁴⁺	A ⁶⁺	A ⁸⁺			
Ru	44	4d ⁷ 4f ⁰ 5s ¹	0,134	0,085	0,077	0,069	—	0,053	7,5	2,2	+0,45
Os	76	5d ⁶ 5f ⁰ 5g ⁰ 6s ²	0,135	0,089	0,081	0,075	—	0,053	8,7	2,2	—
Rh	45	4d ⁸ 4f ⁰ 5s ¹	0,134	—	0,075	0,065	—	—	7,7	2,2	+0,60
Ir	77	5d ⁷ 5f ⁰ 5g ⁰ 6s ²	0,135	0,089	0,075	0,067	0,056	—	9,2	2,2	+1,00
Pd	46	4d ¹⁰ 4f ⁰ 5s ⁰	0,137	0,085	—	0,064	—	—	8,3	2,2	+0,83
Pt	78	5d ⁹ 5f ⁰ 5g ⁰ 6s ¹	0,138	0,090	—	0,076	—	—	8,8	2,2	+1,20

Как видно из данных табл. 12.39, металлические свойства платиновых металлов выражены очень слабо, так как их электродные потенциалы лежат в положительной области.

Рутений и осмий являются типичными представителями VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева, проявляя высшую степень окисления +8.

Отношение к элементарным окислителям. Гидридов *d*-металлы семейства платиновых не образуют, но водород может находиться в них в состоянии твердого раствора. Наиболее сильно поглощают водород платина и палладий.

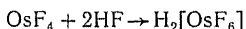
Палладий поглощает громадное количество водорода и даже существенно меняет параметры своей кристаллической решетки при насыщении. Так, например, палладий, поглотивший 936 объемов водорода на 1 объем металла, снижает плотность с 12,03 до 11,79 г/см³. Такое поглощение водорода и других газов делает палладий незаменимым в вакуумной технике — геттер. Поскольку сорбция газов палладием с понижением температуры увеличивается, его тонкий порошок обычно охлаждают жидким азотом до —195°C.

Палладий в виде фольги используют как фильтр для отделения водорода от других газов. Так, например, легко отделить водород от гелия, поставив мембрану из палладия: водород через него проходит, сорбируясь из смеси газов и десорбируясь с другой стороны мембраны, а He как инертный газ (1s²) в палладии не растворяется и через него пройти не может. Это явление используется при анализе газов, содержащихся в металлах.

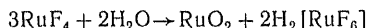
Другие платиновые металлы поглощают водород в меньшей степени.

Галиды. Для *d*-металлов семейства платиновых характерны только соединения с фтором и хлором, с которыми они реагируют непосредственно. Соединения с другими галогенами получают путем обмена и очень мало устойчивы.

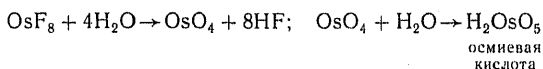
Рутений и осмий образуют фториды с различными степенями окисления: RuF₄, OsF₄, RuF₆, OsF₆, RuF₈, OsF₈. Фториды и хлориды этих металлов легко образуют комплексные соединения, в которых их устойчивость возрастает:



Такого же типа комплексные анионы получают при гидролизе галидов:

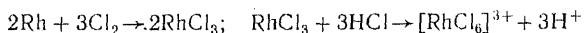


Высший (+8) фторид осмия гидролизуется:

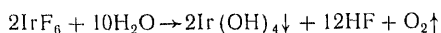


Родий и иридий образуют устойчивые галиды со степенью окисления +3. Соединения с галогенами в степенях окисления +4 и +6 очень неустойчивы и обладают окислительными свойствами.

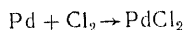
Для фторидов и хлоридов родия со степенью окисления +3 характерно образование комплексных солей:



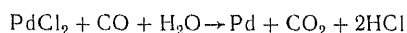
Высшие галиды неустойчивы, например:



Для палладия характерны галиды солеобразного типа со степенью окисления +2:



В высшие степени окисления (+4) палладий переходит лишь в присутствии сильных окислителей, но может легко восстанавливаться до металлического состояния:



Для платины характерны галиды со степенью окисления +4: $PtCl_4$ и $H_2 [PtCl_6]$ — платинохлористоводородная кислота, или хлороплатинат. Это последнее соединение поступает в продажу — оранжевые кристаллы в запаянных ампулах; из него готовят электролиты для платинирования поверхностей самой платины или других металлов. Это соединение употребляют также для получения тонкораздробленной платины — катализаторы.

Оксиды платиновых *d*-металлов можно получить непосредственным соединением с кислородом, но для большинства этих металлов они неустойчивы. Устойчивые оксиды дают аналоги железа — рутений и осмий в степенях окисления +4 и +8. Некоторые свойства их оксидов приведены в табл. 12.40.

Таблица 12.40. Некоторые свойства оксидов рутения и осмия

Оксид	Плотность, г/см ³	—ΔH ⁰ , кДж/моль	Температура, К	
			плавления	кипения
RuO ₂	7,2	220,08	—	Разлагается
RuO ₄	5,77	309,60	298,5	373
OsO ₂	7,91	259,4	—	Разлагается
OsO ₄	4,906	391,60	302,5	403

Следует заметить, что свойства оксидов рутения и осмия подтверждают наличие ковалентных полярных связей в молекулах оксидов.

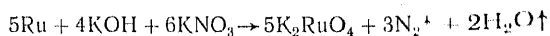
Летучие оксиды рутения и осмия очень ядовиты (!!).

Оксид рутения RuO₄ неустойчив и переходит в оксид RuO₂:



Оксид осмия OsO₄ более устойчив и разлагается только при высоких температурах.

Для рутения характерна рутениевая кислота, устойчивая в виде солей — рутенатов. В этих соединениях Ru проявляет степень окисления +6 аналогично Fe:



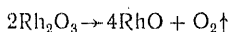
Рутенаты являются окислителями, но более слабыми, чем ферраты.

Оксид осмия OsO_4 при низких температурах устойчив и образует соли — осматы (Na_2OsO_5).

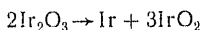
Оксиды Rh и Ir, Pd и Pt менее устойчивы, что можно характеризовать теплотами их образования ($-\Delta H^0$, кДж/моль).

Оксид	Me_2O	MeO	Me_2O_3	MeCO_2
Rh	89,0	94,98	285,77	—
Ir	—	—	285,0	192,46
Pd	—	85,35	—	—
Pt	—	71,13	—	134,0

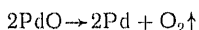
Наиболее устойчивым оксидом родия является Rh_2O_3 , но при высоких температурах он разлагается:



Оксиды иридия тоже неустойчивы и разлагаются:



Оксид палладия также распадается при нагревании:



а так как палладий может растворять кислород, то при нагреве выделение кислорода может быть значительным, что следует учитывать при разработке технологии изделий из палладия.

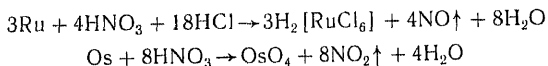
Монооксид платины PtO при 823К разлагается, а оксиды более высоких степеней окисления могут существовать только в виде гидроксидов в водных средах.

Рассмотренные свойства оксидов и галидов платиновых металлов необходимо учитывать при использовании этих материалов в конструкциях, так как в окислительной среде платиновые металлы могут постепенно улетучиваться в виде оксидов и особенно галидов, представляющих собой непрочные и летучие соединения. В частности, для платины наиболее опасны температуры 600–700К; при более высоких температурах она более устойчива — оксиды не образуются. Наименее летучие родий, платина и палладий. Иридий, рутений и особенно осмий дают очень большие потери массы.

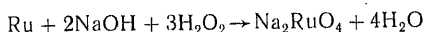
Взаимодействие платиновых металлов с водой, кислотами и щелочами. При рассмотрении этого вопроса следует учитывать, что платиновые металлы в компактном состоянии (проволока, лист и т. д.) менее активны, чем в виде тонких порошков, особенно свежеприготовленных. Вода на платиновые металлы не действует,

и только осмий в нагретом состоянии может разлагать водяной пар.

Кислоты, в которых окислителем является ион водорода, на эти металлы не действуют, так как их электродные потенциалы лежат в положительной области. Окисляющие кислоты и смеси кислот действуют на платиновые металлы. Рутений и осмий реагируют с «царской водкой», а осмий в тонкораздробленном состоянии растворяется даже в концентрированной азотной кислоте:



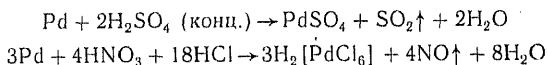
Рутений и осмий реагируют со щелочами в присутствии сильных окислителей (пероксидов щелочных металлов):



Родий и иридий в компактном состоянии не реагируют даже с «царской водкой», но в виде тонких порошков они растворяются.

Окисление в щелочной среде приводит к образованию нерастворимых оксидов.

Палладий и платина реагируют с «царской водкой». Кроме того, палладий медленно растворяется в концентрированной азотной кислоте и в кипящей серной кислоте (пл. 1,84):



Платина реагирует только с «царской водкой» с образованием $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

Радиоактивные изотопы. Из радиоактивных изотопов платиновых металлов в дефектоскопии нашел применение $^{192}_{77}\text{Ir}$, обладающий периодом полураспада $T_{0,5} = 74,37$ сут и широким спектром γ -излучения.

12.10. d-МЕТАЛЛЫ I ГРУППЫ

К *d*-металлам I группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева относятся следующие: медь Cu, серебро Ag и золото Au. Общий электронной формулой этой группы должна быть d^9s^2 , но ввиду большой устойчивости законченного *d*-подуровня *s*-электрон переходит на подуровень *d*, заполняя его целиком.

Распределение электронов у атомов этих металлов приведено в табл. 12.41.

Таблица 12.41. Распределение электронов у *d*-металлов I группы

Металл	Z	n	Электронные уровни и подуровни														
			3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d
Cu	29	4	2	6	10	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ag	47	5	2	6	10	2	6	10	0	1	—	—	—	—	—	—	—
Au	79	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	0	0	1	—	—

Нахождение в природе и получение металлов в свободном виде. Малая химическая активность Cu, Ag и Au обуславливает их нахождение в природе в свободном — «самородном» — виде. Однако их содержание в земной коре невелико [% (мас.)]: медь $1 \cdot 10^{-2}$, серебро $1 \cdot 10^{-5}$ и золото $5 \cdot 10^{-7}$. Медь встречается также и в виде соединений: куприт Cu_2O , медный блеск Cu_2S , медный колчедан CuFeS_2 , малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, лазурит и другие карбонаты.

Серебро тоже находится в самородном состоянии и в соединениях: аргентит или серебряный блеск Ag_2S , роговое серебро AgCl ; кроме того, серебро сопутствует меди и свинцу в их сульфидных рудах.

Золото в соединениях встречается редко, однако его руда калаверит AuTe_2 является промышленной. В свободном виде оно бывает россыпное — в виде золотиносных песков — и жильное — вкрапления в кварц и другие горные породы.

Добыча этих металлов затруднена из-за их малой концентрации в рудах и поэтому получению в свободном виде всегда предшествует обогащение или концентрация. Наиболее сложно получение меди из ее полиметаллических сернистых руд. Обычно медные руды содержат 2—2,5% металла и только в Катанге (Конго) содержание меди доходит до 18—20% («анекдот Катанги»). Медную руду тщательно измельчают и отделяют пустую силикатную породу, а затем ведут селективную флотацию, позволяющую отделять не только силикаты от сульфидов, но и сульфид железа FeS_2 от сульфида меди Cu_2S . Это достигается при помощи флотореагентов — поверхностно-активных веществ, адсорбирующихся на поверхности FeS_2 и ухудшающих его смачивание по сравнению с Cu_2S . В больших емкостях эта пульпа разделяется пропусканием пузырьков воздуха (барботирование). Мелкие частички, не смачиваемые водой, всплывают и задерживаются в пене, собирающейся на поверхности, а смачиваемые оседают на дно.

Схема смачивания и взаимодействия частиц с пузырьками воздуха представлена на рис. 188. Пена отделяется от основной жидкости в специальных отстойниках (отстойники Дора), отжимается от флотореагентов, которые снова поступают в процесс, и получают «флотационные хвосты», состоящие в основном из сульфидов железа с небольшим содержанием меди (доли процента), которые используют для получения серной кислоты.

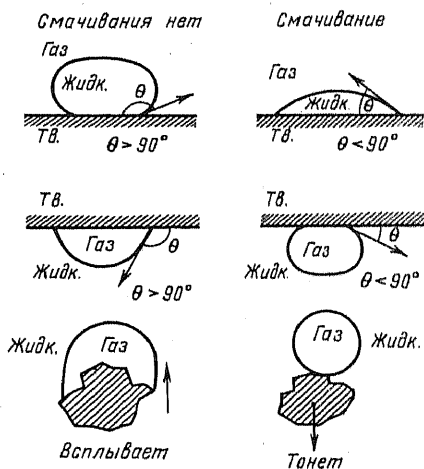
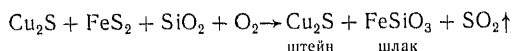
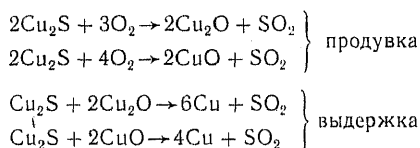


Рис. 188. Схема процесса флотации — взаимодействие пузырьков газа в жидкости с поверхности твердых тел

Осадок в отстойниках с содержанием меди 16—22% является концентратом, идущим в дальнейшую переработку. Металлургическая обработка сопровождается отделением железа от меди, удалением серы и переводом через оксиды в металл. Схематически эти процессы можно представить так:



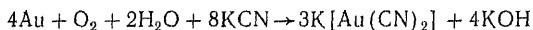
Эта операция окисления идет в ватержакетных печах, так как в них сильно повышается температура за счет окисления FeS_2 . Полученный штейн (Cu_2S) отделяется от шлака (FeSiO_3) — они не растворяются друг в друге. Штейн (купферштейн) заливают в конверторы и продувают через них воздух, а затем при покачивании (перемешивание) реакция продолжается сама и в итоге получается «черновая» медь:



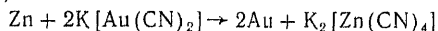
«Черновая» медь содержит ~96% меди, а остальное примеси: Fe, S, Ag, Au, Zn. Удаляющиеся сернистые газы идут на производство серной кислоты.

Очистку меди сейчас ведут только электролитическим способом: «черновая» медь растворяется на аноде, а на катоде выделяется чистая медь. Примеси Zn, Fe остаются в растворе в виде Zn^{2+} и Fe^{2+} , так как их потенциал разложения выше, чем для меди, а золото и серебро остаются в осадке (шлам), не подвергаясь анодному растворению. Выделенные из шлама драгоценные металлы Ag, Au обычно окупают все расходы на электролитическую очистку меди.

Золото и серебро отделяют от пустой породы (кварц) промывкой, используя большую плотность металлов; мелкие частицы отделяют амальгамированием, т. е. растворением в ртути, а коллоидные частицы, несущие на себе заряды и нерастворяющиеся в ртути, окисляют и переводят в цианистые комплексы (Багратион):



Из цианистых комплексов золото вытесняют цинком:



Свободные металлы имеют окраску: медь — розовую, серебро — белую, а золото — желтую. Их физические свойства приведены в табл. 12.42.

Поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов у *d*-металлов I группы значительное (10^{-28} м²): Cu 3,59; Ag 60,0; Au 94.

Применение *d*-металлов I группы в технике. Очень пластичные, обладающие относительно большой прочностью, высокой электро-

Таблица 12.42. Физические и механические* свойства *d*-металлов I группы

Металл	Плотность, г/см ³	Кристаллическая структура	Температура, К		Твердость, МН/м ²	Предел прочности, МН/м ²	Модуль упругости, ГН/см ²	Удельное сопротивление, мкОМ · см
			плавления	кипения				
Cu	8,93	Гранецентрированная кубическая решетка	1350	3150	372	235	129	1,7
Ag	10,49		1233,5	2436	24,5	177	80	1,62
Au	19,3		1336	3120	245	137	77,5	2,3

* Приведены механические свойства отожженных образцов.

и теплопроводностью, эти металлы весьма важны для современной техники.

Медь выпускают различных марок по ГОСТу: МОО — с содержанием меди 99,99%, МО — 99,9%, М1 — 99,8% и т. д. Кроме того, есть бескислородная медь и медь, переплавленная в вакууме. Медь благодаря высокой пластичности используется для изготовления холоднотянутых проволок, у которых удельное сопротивление вдоль оси значительно меньше, чем сопротивление поперек оси, за счет анизотропии. Это нашло применение в радиоэлектронике, использующей проволоку меди с диаметром 0,01 и 0,005 мм, а в некоторых случаях и еще меньше.

Чистую медь используют в электротехнической промышленности и в теплообменных аппаратах (электро- и теплопроводности связаны законом Видемана — Франца — Лоренца).

На основе меди изготавливают различные сплавы: бронзы — с содержанием цинка менее 4%; латуни — с содержанием цинка более 4%. Легирующие элементы упрочняют медь, резко снижают ее тепло- и электрическую проводимость. Наименьшее влияние на эти свойства оказывает хром — хромистые бронзы БрХ-0,8.

Алюминиевые бронзы прочны и коррозионностойки, марганцовистые и кремнемарганцовистые (БрКМц-3-1) очень прочны и тоже трудно окисляются. Из латуней очень часто употребляется Л-62, содержащая 62% Cu и 38% Zn, но сохраняющая еще структуру твердого раствора. Бронзы, содержащие Zn, Sn и Pb, являются хорошими антифрикционными материалами (БрОЦС4-4-4).

Высокая стоимость меди и ее малое содержание в земной коре заставляют всячески ее экономить и бережно расходовать.

Серебро употребляется в электромашиностроении и приборостроении как очень хороший и малоокисляющийся проводник электричества. Серебро входит в состав припоев (ПСр40), используется как защитное покрытие для других металлов, а его соединения (AgBr) применяют для производства фоточувствительных материалов.

Золото идет на приготовление неокисляющихся сплавов (червонное золото, ювелирные изделия, сплав для зубных протезов и т. д.) и для нанесения защитных покрытий.

Химические свойства d-металлов I группы. d-Металлы I группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева проявляют очень малую химическую активность, и все стандартные потенциалы растворения их лежат в положительной области ряда напряжений. Распределение электронов в атомах d-металлов I группы см. табл. 12.41. Их физико-химические свойства приведены в табл. 12.43.

Таблица 12.43. Некоторые физико-химические свойства d-металлов I группы

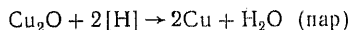
Металл	Z	Электронная формула	Радиусы, нм				Потенциал ионизации, В	Электроотрицательность	Электродный потенциал* В
			A ⁰	A ⁺	A ²⁺	A ³⁺			
Cu	29	3d ¹⁰ 4s ¹	0,128	0,098	0,080	—	7,724	1,9	+ 0,52
Ag	47	4d ¹⁰ 4f ⁰ 5s ¹	0,144	0,113	0,097	—	7,57	1,9	+ 0,799
Au	79	5d ¹⁰ 5f ⁰ 5g ⁰ 6s ¹	0,144	0,113	0,105	0,091	9,22	2,4	+ 1,7

* Переход в одновалентные ионы.]

Степени окисления Cu, Ag, Au являются переменными (+1, +2, +3). Металлические свойства у них доминируют и оксидов с кислотными свойствами эти металлы не образуют*. Соли этих металлов, образованные ионными связями, могут переходить в комплексные (лиганды Cl⁻, CN⁻, NH₃, H₂O) с координационными числами K = 2 для степени окисления (+1), а для более высоких степеней окисления (+2, +3) K = 4.

Взаимодействие с элементарными окислителями. Гидриды d-металлов I группы очень неустойчивы. Известен гидрид меди CuH, получаемый косвенным путем и разлагающийся при температуре около 400К. Водород растворяется в этих металлах, образуя жидкие растворы и твердые растворы внедрения. Растворимость его подчиняется закону Сивертса и растет с повышением температуры. Изобара растворимости водорода в меди приведена на рис. 189. Большой скачок растворимости в момент кристаллизации

может вызвать в отливках и в сварных швах несплошности — поры и трещины. Особенно опасны совместные растворы водорода и водорода, которые приводят к «водородной болезни» меди:



Пары воды не могут диффундировать в металле и вызывают нарушение связи и растрескивание металла.

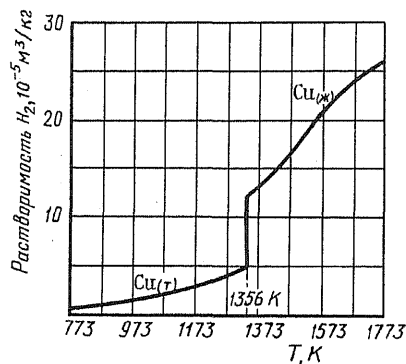


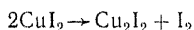
Рис. 189. Изобара растворимости водорода в меди ($p = 1,013 \cdot 10^5$ Па)

* Оксиды и гидроксиды меди проявляют слабые амфотерные свойства.

Серебро гидридов не дает. Оно растворяет водород, азот и кислород; выделение последних при кристаллизации также создает несплошности в металле.

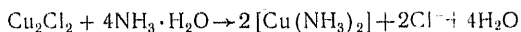
Галиды *d*-металлов I группы — солеобразные соединения, но при наличии свободных орбиталей у атомов, вступивших в соединение, легко переходят в комплексные соединения.

Медь образует галиды Cu_2F_2 , CuF_2 , Cu_2Cl_2 , CuCl_2 , проявляет степень окисления +3 только в одном соединении CuF_3 , очень неустойчивом. Галиды меди в степени окисления +1 обладают восстановительными свойствами, а галиды Cu^{2+} являются окислителями:

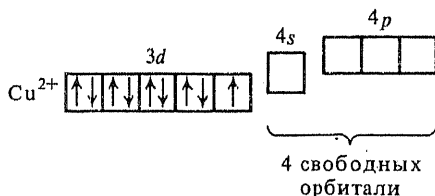


Образование ионов Cu_2^{2+} , Ag_2^{2+} , Au_2^{2+} обусловлено большим сродством к электрону у этих металлов, возникающим за счет проскока *s*-электрона в подуровень *d*.

Галиды меди со степенью окисления +1 образуют комплексные ионы с координационным числом $K = 2$:



Галиды меди со степенью окисления +2 имеют координационное число $K = 4$, совпадающее с числом свободных орбиталей:

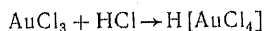


Из комплексных солей меди наибольшее применение имеет цианистый комплекс $K[\text{Cu}(\text{CN})_2]$, который применяется при гальваническом покрытии медью поверхностей других металлов.

Серебро образует галиды главным образом со степенью окисления +1, а галид со степенью окисления +2 (AgI_2) очень неустойчив и является сильным окислителем. Известен трифторид AgF_3 . Галиды серебра AgCl , AgBr и AgI — труднорастворимые соли, используемые для количественного выделения ионов Ag^+ , Cl^- , Br^- и I^- из растворов.

Галиды серебра непрочны, так как активность серебра достаточно мала. Энергия связи в молекуле AgBr соизмерима с энергией квантов видимой части спектра. Это делает AgBr незаменимым веществом для создания фоточувствительных материалов.

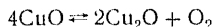
Золото в степени окисления +3 образует устойчивые галиды, легко переходящие в состояние комплексного аниона:



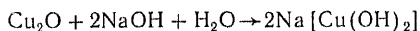
Золотохлористоводородная кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ применяется в качестве электролита для золочения. В продажу $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ поступает в запаянных стеклянных ампулах определенного веса.

Оксиды *d*-металлов I группы устойчивы только у меди: Cu_2O и CuO . Остальные оксиды легко разлагаются. Гидроксиды получают косвенным путем, так как гидратация оксидов практически невозможна.

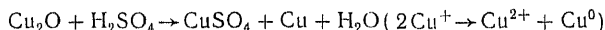
Медь образует оксид Cu_2O красного цвета при взаимодействии с кислородом при высоких температурах. При нагревании CuO переходит в Cu_2O :



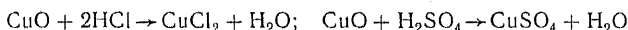
Cu_2O — оксид основного характера, но может проявлять и амфотерные свойства; растворяясь в концентрированных растворах щелочей:



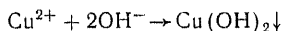
Оксид меди Cu_2O легко диспропорционирует, например, при образовании солей:



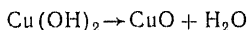
Оксид меди CuO — черного цвета, устойчив при низких температурах; это солеобразующий оксид:



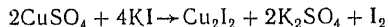
Ионы Cu^{2+} легко образуют комплексные ионы с молекулами воды, придавая голубую окраску водным растворам: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Гидроксид Cu^{2+} получается осаждением его ионами OH^- в растворе:



Гидроксид неустойчив и при нагревании до 100°C разлагается даже под водой:



CuO и соли, образованные ионом Cu^{2+} , являются слабыми окислителями:

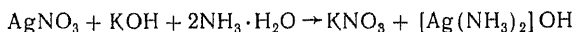


Оксид меди с окислительным числом +3 крайне неустойчив и вызывает реакции окисления, восстанавливаясь в Cu^{2+} .

Серебро дает неустойчивые оксиды Ag_2O , AgO , Ag_2O_3 , причем более или менее устойчивым оксидом является Ag_2O :



В комплексных соединениях оксид серебра более устойчив:



Восстановление этого комплекса органическими восстановителями позволяет выделять металлическое серебро в виде зеркала (реакция серебряного зеркала).

Золото образует очень неустойчивый оксид Au_2O_3 . Оксид, в котором золото проявляет степень окисления +1, может получаться только в процессе образования устойчивых комплексов.

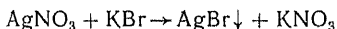
Сульфиды *d*-металлов I группы характерны для меди и серебра. Сульфиды меди встречаются в виде природных соединений Cu_2S , серебро чернеет в атмосфере, содержащей H_2S , покрываясь налетом черного Ag_2S .

Сульфид Cu_2S и оксид Cu_2O меди обладают свойствами металлообразных соединений: растворяются в жидких металлах, образуя сложную диаграмму плавкости, проводят электрический ток. Эти соединения придают хрупкость металлу и делают возможным возникновение «водородной болезни», что заставляет тщательно очищать получаемые металлы от серы и кислорода. С другой стороны, Cu_2S и Cu_2O используются в электронной технике как полупроводники — купроксные выпрямители, сложные эмиттеры для фотоумножителей и других приборов.

d-Металлы I группы не дают карбидов и нитридов, хотя соединения этих металлов с углеродом и азотом известны: Cu_2C_2 — ацетиленистая медь (взрывчата!); CuN_3 , AgN_3 — азиды (взрывчаты — иницирующие вещества).

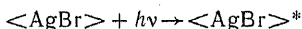
Фотографические процессы. В настоящее время фотография стала одним из необходимых методов научного эксперимента — фотографии макро- и микроструктур, запись осциллограмм, дефектоскопия металлов, фиксирование излучений и т. д. Не рассматривая сложные вопросы взаимодействия квантов лучистой энергии с фоточувствительным материалом, ограничимся схемой экспонирования и обработки фотоматериалов.

Светочувствительный слой создается осаждением бромида серебра в коллоидном растворе желатина:



$AgBr$ выпадает в виде микрокристаллов, от размера которых зависит чувствительность фотослоя. «Созревание» эмульсии, в результате которого кристаллы увеличиваются в своих размерах, повышает чувствительность фотоматериала. Все операции изготовления фотоматериалов ведутся в темноте.

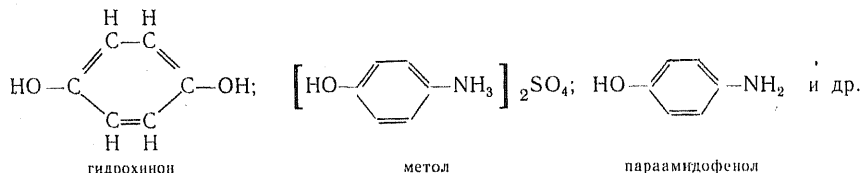
Взаимодействие со светом можно выразить уравнением



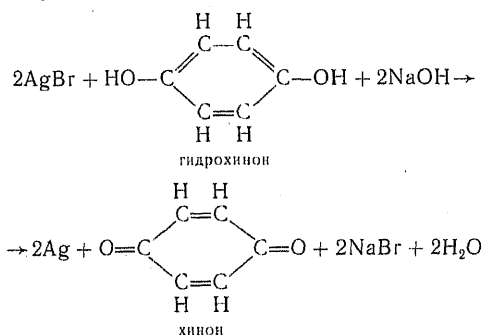
$\langle AgBr \rangle^*$ — кристалл, в котором прошли элементарные акты распада $AgBr$ на Ag^0 и Br^0 ; последний растворяется в желатине. Количество активных центров Ag^0 зависит от мощности излучения — количества квантов за единицу времени.

Обработка экспонированного материала ведется также в темно-

те и заключается в восстановлении AgBr органическими восстановителями:

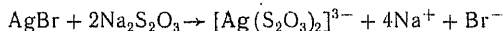


Скорость восстановления кристаллов $\langle \text{AgBr} \rangle^*$ зависит от числа возникших активных центров Ag^0 , ускоряющих (катализирующих) процесс. Уравнение реакции проявления (или восстановления) запишем для гидрохинона в щелочном растворе (сода, поташ, едкий натр):



Выделяющееся серебро «выявляет» негативное изображение. Скорость выделения серебра для различных участков пленки различна и зависит от степени возбуждения; поэтому надо строго регулировать время проявления при фиксированной температуре.

По окончании проявления надо удалить непрореагировавший бромид серебра, исключая этим возможность последующего потемнения негатива. AgBr удаляется путем перевода его в хорошо растворимую комплексную соль — «фиксирование»:



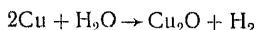
В состав фиксажа входит тиосульфат натрия (гипосульфит). Обычно фиксаж имеет $\text{pH} < 7$, с тем чтобы прекратить процесс проявления в светочувствительном слое, идущий при $\text{pH} > 7$.

После тщательной промывки, которую уже можно вести на свету, получается негативный материал.

Повторяя экспонирование светочувствительного материала через негатив («печатание»), получаем позитивы — черно-белые изображения, совпадающие со зрительным восприятием. На процессах цветной фотографии мы здесь не останавливаемся, отсылая интересующихся к специальной литературе.

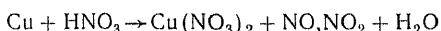
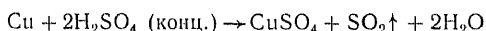
Взаимодействие d-металлов I группы с водой, кислотами и

щелочами. Пассивные *d*-металлы I группы обладают электродными потенциалами, значительно большими нуля (см. табл. 12.43), и с ионом водорода реагировать не могут. С водой реагирует только медь при высоких температурах, окисляясь и освобождая водород:

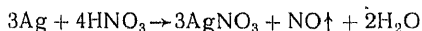


Однако в воде, если она содержит вещества, способные быть лигандами для комплексных соединений, эти металлы медленно растворяются — цианирование золота, аммиачная коррозия меди и т. д.

С окисляющими кислотами медь реагирует:



(соотношение между NO и NO₂ определяется концентрацией HNO₃ и температурой процесса). Серебро растворяется в азотной кислоте:



Золото реагирует только с «царской водкой»:



Щелочи не действуют на *d*-металлы I группы, но в присутствии сильных окислителей и соответствующих лигандов возможно медленное растворение металлов: Na[Au(CN)₂] и др.

Радиоактивные изотопы *d*-металлов I группы не нашли практического применения.

12.11. *d*-МЕТАЛЛЫ II ГРУППЫ

К *d*-металлам II группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева относят цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg. Во второй группе *d*-металлы заканчивают набор электронов в подуровень *d* и заполняют внешний электронный слой *s*. Казалось бы, они могут быть отнесены к *s*-металлам, но наличие заполненного подуровня *d* резко отличает их по свойствам от *s*-металлов. Распределение электронов в атомах этих металлов приведено в табл. 12.44.

Нахождение в природе и получение в свободном виде. Из *d*-металлов II группы только ртуть встречается в свободном состоя-

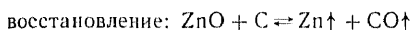
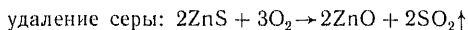
Таблица 12.44. Распределение электронов у *d*-металлов II группы

Металл	Z	n	Электронные уровни и подуровни													
			3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p
Zn	30	4	2	6	10	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd	48	5	2	6	10	2	6	10	0	2	—	—	—	—	—	—
Hg	80	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	0	0	2	—

нии, в виде жидких вкраплений в киновари или небольших лужиц. Zn и Cd встречаются только в виде соединений. В земной коре эти металлы содержатся в небольших количествах, % (мас.): цинк $5 \cdot 10^{-3}$, кадмий $5 \cdot 10^{-5}$ и ртуть $7 \cdot 10^{-6}$.

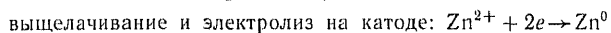
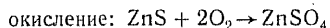
Наибольшее количество этих металлов добывается из сернистых руд: цинковая обманка ZnS, гринокит CdS, киноварь HgS. Из других минералов галмей ZnCO₃, виллемит Zn₂SiO₄ иногда встречаются в значительных количествах. В рудах Cd обычно сопутствует цинку и его отделяют при переработке цинковых руд. Получение цинка из ZnS ведут двумя путями.

П и р о м е т а л л у р г и ч е с к и й



Zn (в парах) и CO удаляются из сферы реакции.

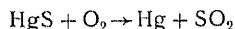
Г и д р о э л е к т р о м е т а л л у р г и ч е с к и й



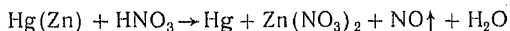
Последний метод экономически целесообразен при рудах с малым содержанием металла.

Отделение кадмия от цинка производят разгонкой, так как температура кипения кадмия ниже, чем у Zn (табл. 12.45). Наиболее чистые металлы получают вакуумной дистилляцией и кристаллизацией.

Ртуть — малоактивный элемент, ее получают прямым окислением киновари:



или вытесняют железом. Очистку ртути от примесей производят промывкой в слабом растворе азотной кислоты; ртуть в ней не растворяется, а примеси металлов переходят в ионное состояние:



Наилучший способ очистки ртути — это ее перегонка. Пары ртути очень ядовиты (!) и перегонку надо вести в вакууме с соблюдением необходимых мер предосторожности. Физические свойства *d*-металлов II группы приведены в табл. 12.45.

Т а б л и ц а 12.45. Физические и механические свойства *d*-металлов II группы

Металл	Плотность, г/см ³	Кристаллическая структура	Температура, К		Твердость, МН/м ²	Предел прочности, МН/м ²	Модуль упругости, ГН/м ²	Удельное сопротивление · 10 ³ , мкОм · см
			плавления	кипения				
Zn	7,13	Гексагональная плотная упаковка	692,5	1180	412	118	92,3	6,1
Cd	8,99	То же	594	1040	203	62,8	62,3	7,57
Hg	13,66	Ромбоэдрическая	233,7	630	—	—	—	95,76

d-Металлы II группы обладают следующими поперечными сечениями поглощения тепловых нейтронов (10^{28} м^2): Zn 1,06; Cd 2400; Hg 380. Огромная поглотительная способность кадмия, имеющего большое количество изотопов, определяет его применение как регулятора цепной реакции расщепления ядерного топлива.

Применение *d*-металлов II группы. Цинк выпускают двух видов: цинковая пыль и литой цинк. Цинковая пыль представляет собой конденсат непосредственно из газовой фазы, довольно загрязненный (Cd, As). Применяют как восстановитель в химической технологии. Литой цинк выпускают нескольких марок по ГОСТу. Идет на изготовление сплавов: латуней, алюминиевых сплавов и сплавов на основе никеля. Основная масса цинка расходуется на защитные покрытия черных металлов от коррозии. Эти покрытия можно наносить различными методами: окунанием, металлизацией, диффузионным путем и электролитически. Из цинка изготавливают сухие элементы (см. гл. 9). Сам по себе цинк не является конструкционным материалом из-за хрупкости в определенном интервале температур.

Кадмий употребляется на покрытия других металлов — кадмирование. Входит в состав легкоплавких сплавов (сплавы Вуда, Розе и др.).

Ртуть как жидкий металл, хорошо поддающийся очистке от примесей и относительно инертный химически, очень часто употребляют как эталон. Например, эталон электрического сопротивления: 1 Ом равен сопротивлению ртутного столба сечением 1 мм^2 и длиной 106,3 см. Эталон напряжений — элемент Вестона — построен из ртути и амальгамы кадмия. Барометрические приборы градуируются по ртутным барометрам. Ртуть используют в термометрах. Впервые диффузионный насос для получения высокого вакуума был построен Ленгмюром. До сих пор эти насосы находят широкое применение. Зеркала покрывают амальгамой ртути, т. е. ее сплавом. Разложение амальгам позволяет получать чистые металлы; например, натрий при электролизе водных растворов NaCl с ртутным катодом накапливается в виде амальгамы натрия и выделяется методом дистилляции.

Ртуть употребляют для мощных выпрямителей, работающих за счет разряда в ее парах. Большое применение имеют амальгамы различных металлов, представляющие собой растворы интерметаллидов в ртути.

Химические свойства *d*-металлов II группы. Ни в одной другой группе электронных аналогов *d*-металлов не изменяются так резко химические свойства, как в группе цинка (табл. 12.46 — электродные потенциалы).

Цинк — активный металл, дающий амфотерный оксид; кадмий не обладает амфотерностью и как металл менее активен. Ртуть пассивна и напоминает благородный металл. Для ртути характерно образование ионов Hg_2^{2+} , что говорит о высоком сродстве к электрону (1,54 эВ) и большой электроотрицательности. При вступлении в химические реакции атома ртути электроны подуровня *s* возбуж-

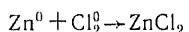
даются и образуют гибридные формы орбиталей, обуславливая ее постоянное окислительное число +2. Атомы ртути могут сохранять ковалентную связь между собой, образуя ионы Hg_2^{2+} .

Таблица 12.46. Некоторые физико-химические свойства *d*-металлов II группы

Металл	Z	Электронная формула	Радиусы, нм		Потенциалы ионизации, В	Средство к электроду, В	Электроотрицательность	Электродный потенциал, В
			A^0	A^{2+}				
Zn	30	$3d^{10}4s^2$	0,139	0,083	9,39	—	1,6	-0,763
Cd	48	$4d^{10}4f^05s^2$	0,156	0,099	8,99	—	1,7	-0,402
Hg	80	$5d^{10}5f^05g^06s^2$	0,160	0,112	10,434	1,54	1,9	+0,798

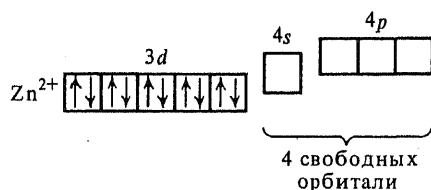
Взаимодействие с элементарными окислителями. Гидридов *d*-металлов II группы не образуют, только для цинка спектрально зафиксировано образование гидроксида типа ZnH . Поглощение водорода этими металлами изучено мало и, по-видимому, растворимость водорода в них невелика.

Галиды *d*-металлов II группы солеобразные. Получаются непосредственным взаимодействием: цинк в хлоре горит

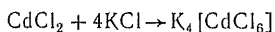
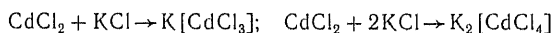


кадмий реагирует спокойнее.

Образовавшийся Zn^{2+} обладает значительным эффективным потенциалом (34,6 В) и имеет свободные орбитали:



Это обуславливает возможность комплексообразования, но его комплексные соединения имеют переменные координационные числа: 3, 4 и 6. Лигандами могут быть ионы OH^- , Cl^- , CN^- , а также полярные молекулы H_2O , NH_3 . Поэтому галиды *d*-металлов II группы образуют многочисленные комплексные соединения:



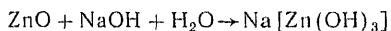
Галиды этих металлов хорошо растворимы в воде, кроме ZnF_2 и Hg_2Cl_2 .

Применение галидов *d*-металлов довольно разнообразно. Раствор хлорида цинка ZnCl_2 в соляной кислоте является флюсом при пайке, так как он переводит оксидные слои на поверхности припоя и основного металла в летучие хлориды. ZnCl_2 используют

для дезинфекции древесины. $ZnCl_2$, $HgCl_2$ и Hg_2Cl_2 применяют в медицине.

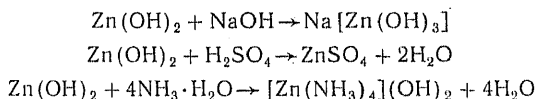
Следует помнить, что растворимые соли ртути и ее пары ядовиты. $HgCl_2$ — сулема — сильный яд (!!).

Оксиды *d*-металлов II группы отвечают степени окисления +2. Цинк и кадмий при низких температурах пассивируются тонкой пленкой оксидов, а при высокой температуре окисляются интенсивно, образуя оксиды ZnO и CdO . Оксид ZnO амфотерен и образует в щелочной среде цинкаты:

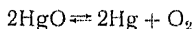


При прокаливании получается кислый цинкат $NaNH_2ZnO_2$. Оксид CdO амфотерностью не обладает.

Гидроксиды $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ устойчивы. Гидроксид $Zn(OH)_2$ трудно растворяется в воде, его можно растворить в кислоте и в щелочи, а также при образовании комплексных солей. Например:



Оксид ртути HgO существует в двух модификациях: желтой и красной. Оксид Hg_2O черного цвета, амфотерностью не обладает; растворяясь в кислотах, образует соли. Оксид HgO образуется при нагревании, но при более высоких температурах диссоциирует на металл и кислород:



Сульфиды *d*-металлов II группы образуются активно при непосредственном взаимодействии: цинк в порошке реагирует с серой со вспышкой, ртуть реагирует при комнатной температуре (растирать в ступке с порошком серы). ZnS белого цвета, входит в состав белой краски. CdS желтый — кадмиевая желтая краска; HgS — киноварь красная. ZnS в кристаллическом состоянии способен фосфоресцировать, особенно при добавлении активаторов (экраны для рентгеновского излучения и телевизоров, светящиеся надписи). Кристаллические экраны из ZnS употребляют для лазерных установок (линзы).

Карбиды и нитриды *d*-металлы II группы не образуют.

Взаимодействие с водой, кислотами и щелочами. Цинк и кадмий обладают отрицательными электродными потенциалами и могут реагировать с кислотами, вытесняя ион водорода. Ртуть может реагировать только с окисляющими кислотами.

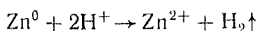
Вода разлагается цинком, но очень медленно, так как поверхность цинка пассивируется оксидным слоем. Кадмий и ртуть воду не разлагают.

Т а б л и ц а 12.47. Интерметаллиды *d*-металлов 4-го периода таблицы Д. И. Менделеева

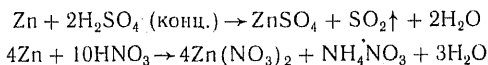
III Sc d^1s^2	IV Ti d^2s^2	V V d^3s^2	VI		VII			
			Cr d^6s^1		Mn d^6s^2		Fe d^6s^2	
			при кристаллизации	в твердом состоянии	при кристаллизации	в твердом состоянии	при кристаллизации	в твердом состоянии
Sc	Her	Her	—	—	ScMn ₂	—	Sc ₃ Fe ScFe ScFe ₃	— — —
	Ti	—	—	TiCr ₂	TiMn ₄ TiMn ₂ TiMn	Есть — —	TiFe ₂ Ti ₂ Fe TiFe	— — —
		V	—	—	—	VMn VMn ₄	— —	VFe VFe ₃
			Cr	—	CrMn ₃	—	—	CrFe
					Mn	—	—	MnFe MnFe ₂
							Fe	—

VIII				I		II	
Co d^7s^2		Ni d^8s^2		Cu $d^{10}s^1$		Zn $d^{10}s^2$	
при кристаллизации	в твердом состоянии	при кристаллизации	в твердом состоянии	при кристаллизации	в твердом состоянии	при кристаллизации	в твердом состоянии
Sc ₂ Co ScCo ScCo ₂	— — —	Sc ₂ Ni ScNi	—	ScCu	—	ScZn	—
TiCo ₃ TiCo ₂ TiCo Ti ₂ Co	— — — —	TiNi ₃ TiNi Ti ₂ Ni	— — —	TiCu ₃ TiCu ₂ Ti ₂ Cu ₃ TiCu Ti ₂ Cu	— — — — —	TiZn ₃ TiZn ₂ TiZn ₅ TiZn	— — — —
— —	VCo ₃ VCo V ₃ Co	— — —	VNi ₃ VNi ₂	— —	— —	V ₄ Zn ₅	—
δ-Фаза	CrCo ₃ CrCo ₂ CrCo Cr ₂ Co ₃	— — — —	CrNi ₃	—	—	CrZn ₁₇	—
— —	Mn ₃ Co Mn ₂ Co MnCo MnCo ₃	— — — —	MnNi MnNi ₃	— —	MnCu ₃ MnCu ₅	β-, ε-, σ-Фазы	Mn ₅ Zn ₁₁ MnZn ₁₃
—	Fe ₃ Co FeCo FeCo ₃	— — —	Fe ₃ Ni Fe ₂ Ni FeNi ₃	— — —	—	Есть	—
Co	—	—	CoNi ₃	—	—	Есть	—
		Ni	—	—	NiCu ₃	NiZn NiZn ₃ Ni ₅ Zn	— — —
				Cu	—	Есть	Cu ₃ Zn CuZn

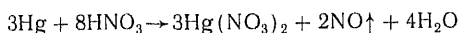
С кислотами, которые при взаимодействии с металлами выделяют ион водорода, реагируют Zn и Cd:



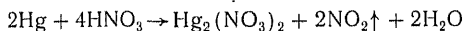
С окисляющими кислотами (конц. H_2SO_4 ; HNO_3) эти металлы реагируют как сильные восстановители, особенно Zn:



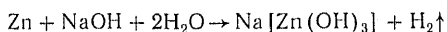
Ртуть растворяется только в азотной кислоте, количественно восстанавливая ее до NO (нитрометр Люнге):



Если ртуть в избытке, а HNO_3 разбавленная, то растворение идет иначе:



Щелочи реагируют только с цинком вследствие амфотерности его оксида:



Радиоактивные изотопы *d*-металлов II группы постоянного применения в машино- и приборостроении не нашли. Светящиеся составы — «фосфоры» требуют добавления к ZnS радиоактивных изотопов других элементов.

12.12. ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ *d*-МЕТАЛЛОВ МЕЖДУ СОБОЙ

Образование соединений между металлами — очень важная проблема при разработке сплавов со специальными свойствами. Интерметаллиды — это обычно упрочняющие фазы, обеспечивающие работу сплавов при высоких температурах эксплуатации (придают жаропрочность). Интерметаллические соединения могут образовываться в жидких расплавах, при распаде твердых растворов или в твердом состоянии за счет процессов диффузии одного металла в другом. Интерметаллиды, возникающие за счет объединения электронов нескольких атомов, имеют пониженную электрическую проводимость и повышенную хрупкость.

Природа связи между атомами в интерметаллических соединениях еще не вполне ясна и представляет собой проблему металлохимии. Интерметаллических соединений очень много, и они имеют различный характер в зависимости от расположения в периодической системе Д. И. Менделеева образующих их компонентов.

В табл. 12.47 приведены интерметаллиды, образованные *d*-металлами четвертого периода между собой. Обращает внимание отсутствие интерметаллидов среди металлов ближайших групп.

В пределах одной группы (Cr—Mo—W) интерметаллиды не возникают, а обычно образуются твердые растворы замещения (ограниченные и неограниченные). Исключение представляет собой VIII группа, в которой образуются интерметаллиды в семействе железа. Для более подробного ознакомления с этим вопросом следует обратиться к специальной литературе.

Вопросы и задачи

1. Температура плавления каких *d*-металлов выше 2600 К? Можно ли назвать эти металлы «жаростойкими», т. е. устойчивыми к окислительной среде при высоких температурах?

Ответ. Nb, Ta, Mo, W, Re, Os, Ir; нет.

2. Концентрацию водорода в металле задают или в % (мас.), или в см³ (н. у.)/100 г металла, или в объемах (н. у.) газа на единицу объема металла. Определите объем водорода на 1 см³ титана, содержащего 0,01% (мас.) водорода, и в железе, содержащем 10 см³ водорода (н. у.)/100 г Fe.

Ответ. 5,05 см³ H₂/см³Ti; 0,78 см³H₂/см³Fe.

3. Какие соединения титана и вольфрама используют в производстве инструментов для резания металлов? Оцените их химическую устойчивость по $\Delta H_{\text{обр}}^0$.

4. Определите, при какой температуре константы равновесия восстановления FeO водородом и оксидом углерода будут равны единице ($\Delta G^0=0$) (зависимостью ΔH и S от температуры пренебречь).

Ответ. Для восстановления водородом $T=825$ К, для восстановления CO $T=1190$ К.

5. В чем можно растворить сплав платины с иридием?

Глава тринадцатая

ОБЗОР СВОЙСТВ

НЕКОТОРЫХ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

13.1. ВВЕДЕНИЕ

У элементов, атомы которых заполняют электронами *p*-орбитали, на внешнем уровне находится 3 и более электронов. Это характерно для элементов с неметаллическими свойствами, а металлические свойства сохраняют лишь в IIIA-группе Al, Ga, In и Tl, в IVA-группе — Sn и Pb. В V группе Sb и Bi только условно можно рассматривать как металлы, поскольку им присущи многие неметаллические свойства. Все остальные *p*-элементы относят к неметаллам.

Период	Группа					
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1						(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

Для *p*-элементов характерна высокая электроотрицательность, увеличивающаяся от В к F во втором периоде и постепенно понижающаяся в последующих периодах (см. табл. 2.15). Влияние разности электроотрицательности на свойства соединений неметаллов с металлами уже было рассмотрено в гл. 10—12.

Распределение зарядов в простых соединениях — боридах, карбидах, силицидах, нитридах, фосфидах, оксидах, сульфидах и галлидах — показывает, что возрастают окислительные возможности этих элементов*. Инертные газы, также являющиеся *p*-элементами, обладают высокой устойчивостью орбиталей и соединений с металлами не дают.

Во 2-м периоде свободными орбиталями (гл. 3) обладают лишь

* Несмотря на установившееся мнение о С и Si как о сильных восстановителях, в простых соединениях их можно отнести к окислителям.

В и С. Атом азота, хотя и не имеет свободных орбиталей, проявляет степень окисления +5, соответствующую номеру группы, но эти его соединения (N_2O_5 , HNO_3 , $MeNO_3$ и $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$) являются сильными окислителями, что свидетельствует об их малой устойчивости (семиполярная связь).

Начиная с 3-го периода у атомов *p*-элементов появляются свободные орбитали (*d*), и эти элементы могут проявлять высокие степени окисления. Строение электронных уровней *p*-элементов 2-го, 3-го и 4-го периодов приведено в табл. 13.1.

Таблица 13.1. Распределение электронов у стабильных и возбужденных атомов *p*-элементов 2-го, 3-го и 4-го периодов

Элемент	2-й период		Элемент	3-й период		Элемент	4-й период	
	стабильный	возбужденный		стабильный	возбужденный		стабильный	возбужденный
В	$2s^2 2p^1$	$2s^1 2p^2$	Al	$3s^2 3p^1$	$3s^1 3p^2$	Ga	$4s^2 4p^1$	$4s^1 4p^2$
С	$2s^2 2p^2$	$2s^1 2p^3$	Si	$3s^2 3p^2$	$3s^1 3p^3$	Ge	$4s^2 4p^2$	$4s^1 4p^3$
N	$2s^2 2p^3$	Нет	P	$3s^2 3p^3$	$3s^1 3p^3 3d^1$	As	$4s^2 4p^3$	$4s^1 4p^3 4d^1$
O	$2s^2 2p^4$	Нет	S	$3s^2 3p^4$	$3s^1 3p^3 3d^2$	Se	$4s^2 4p^4$	$4s^1 4p^3 4d^2$
F	$2s^2 2p^5$	Нет	Cl	$3s^2 3p^5$	$3s^1 3p^3 3d^3$	Br	$4s^2 4p^5$	$4s^1 4p^3 4d^3$
Ne	$2s^2 2p^6$	Нет	Ar*	$3s^2 3p^6$	$3s^1 3p^3 3d^4$	Kr**	$4s^2 4p^6$	$4s^1 4p^3 4d^4$

* Аргон дает гидраты $Ar \cdot 6H_2O$.

** Криптон вступает в соединения со фтором.

Для возбуждения атомов инертных газов требуются значительные количества энергии. Полученные в последние годы оксиды и фториды этих элементов мало устойчивы и представляют собой сильнейшие окислители. Как правило, соединения атомов в высшей степени окисления неустойчивы и проявляют себя как окислители. В ряде случаев соединения атомов в высшей степени окисления приобретают устойчивость (С, Si) в силу симметричного строения их молекул за счет гибридных орбиталей.

Полагая, что свойства неметаллов известны из курса химии средней школы, в этой главе рассматриваются лишь те элементы и их соединения, которые используются в машино- и приборостроении. Однако в связи с тем, что в современной технике металлы начинают заменяться неметаллическими материалами, некоторый обзор таких материалов расширен по сравнению с предыдущими изданиями (стекло, керамика, цементы), а также несколько расширен раздел «полупроводниковые материалы и их свойства».

13.2. *p*-ЭЛЕМЕНТЫ IIIА-ГРУППЫ

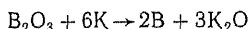
В IIIА-группу периодической системы элементов Д. И. Менделеева входят следующие *p*-элементы: неметалл — бор В; металлы — алюминий Al, галлий Ga, индий In и таллий Tl. Распределение электронов в атомах *p*-элементов III группы представлено в табл. 13.2.

Т а б л и ц а 13.2. Распределение электронов у *p*-элементов III группы*

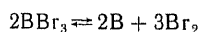
Эле- мент	Z	n	Электронные уровни и подуровни																
			2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d
B	5	2	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	13	3	2	6	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ga	31	4	2	6	2	6	10	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
In	49	5	2	6	2	6	10	2	6	10	0	2	1	—	—	—	—	—	—
Tl	81	6	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	0	0	2	1	—

* Для всех элементов характерна гибридизованная форма орбиталей q^3 (кроме Tl).

Нахождение в природе и получение в свободном состоянии.
p-Элементы IIIA-группы химически активны и в природе встречаются только в виде соединений. Наиболее распространенным элементом является алюминий, содержание которого в земной коре составляет 8,8% (мас.), остальные элементы встречаются в малых количествах, % (мас.): B $3 \cdot 10^{-4}$, Ga $1,5 \cdot 10^{-3}$, In $1 \cdot 10^{-5}$ и Tl $3 \cdot 10^{-4}$. Бор в природе находится в следующих минералах: бора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и сассолин H_3BO_3 . Он извлекается в виде борной кислоты H_3BO_3 из минеральных вод, вод нефтяных источников и т. д. Получение бора в свободном виде затруднено его большим сродством к кислороду и восстанавливается он или металлотермически (Na, K):

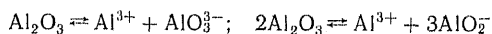


или электролизом фторборатов. Наиболее чистый бор получают диссоциацией бромида бора BBr_3 или боранов B_2H_6 на танталовых нитях в вакууме:

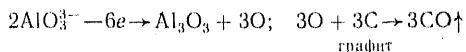


Алюминий входит в состав многочисленных горных пород в виде алюмосиликатов: ортоклаза $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др. Промышленными рудами для получения алюминия являются бокситы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Они содержат примеси — соединения железа и кремния. Используя амфотерность Al_2O_3 , бокситы очищают от Fe_2O_3 и SiO_2 , так как при электролизе Al_2O_3 Fe и Si, имея меньшие потенциалы разложения, будут осаждаться на катоде вместе с алюминием.

Тщательно очищенный и обезвоженный Al_2O_3 — глинозем — подвергают электролизу в растворе Al_2O_3 — AlF_3 — NaF . Добавляя к расплавленному криолиту Na_3AlF_6 глинозем Al_2O_3 , можно вести процесс при температуре около 1200 К. Al_2O_3 диссоциирует в расплаве на ионы:



На катоде (графитовый под печи) выделяется алюминий, а на аноде разряжаются анноны и окисляют графитовые аноды:



Графитовые аноды по мере сгорания автоматически подаются в печь (рис. 190). Очистка алюминия производится продувкой хлором или вакуумным перепадом.

Этот метод получения алюминия из бокситов был разработан в 1886 г. французским ученым П. Эру и независимо от него Ч. М. Холлом (США), благодаря чему алюминий стал промышленным металлом, так как до этого он выделялся из соединений алюминия металлическим калием или натрием и был очень дорогим («серебро из глины»).

Галлий, индий и таллий относятся к «рассеянным» металлам и почти не образуют собственных минералов. Их получают главным образом из отходов при переработке полиметаллических руд цветных металлов. Галлий сопутствует алюминию. Окончательный процесс их получения сводится к электролизу. В свободном состоянии Ga, In и Tl — мягкие металлы белого цвета.

Применение *p*-элементов III группы. Свободный бор применяют в разных областях техники. Электроника использует электрическую проводимость бора: при низких температурах электронную (табл. 13.3), при высоких — полупроводниковую, которая возникает за счет диссоциации ковалентных связей в кристаллах бора при нагревании.

Из *p*-металлов III группы только индий обладает большим поперечным сечением поглощения тепловых нейтронов — $190 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$. Остальные металлы (10^{-28} м^2): Al 0,215; Ga 2,71; Tl 3,3.

В металлургии специальных сплавов бориды заменяют карбиды в обычных сталях. Бориды *d*-металлов были рассмотрены ранее. Соединения бора с азотом и углеродом очень тверды и тугоплавки. Эти соединения, устойчивые к химическим воздействиям, применяют как абразивы, а также в ядерной энергетике.

Алюминий применяется как в чистом виде, так и в многочисленных сплавах. Чистый алюминий обладает высокой электрической проводимостью и используется в электромашиностроении. Проводник из меди, одинаковый по массе с проводником из алюминия, обладает большим сопротивлением, так как плотность Al 2,73, а Cu 8,93 г/см³.

Благодаря этому преимуществу алюминий используется для изготовления обмоток роторов быстроходных электромашин, так как

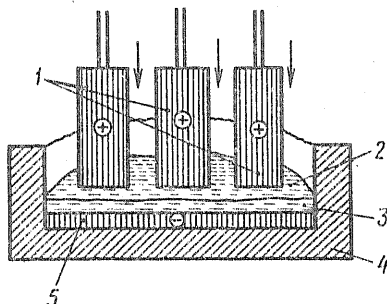


Рис. 190. Схема получения металлического алюминия электролизом расплава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_3\text{AlF}_6$;

1 — аноды из графитовой массы; 2 — жидкий расплав электролита; 3 — жидкий алюминий; 4 — корпус печи; 5 — катод (под печью)

Таблица 13.3. Некоторые физические и механические свойства р-элементов III группы

Элемент	Плотность, г/см ³	Кристаллическая структура	Температура, К		Твердость, МН/м ²	Предел прочности, МН/м ²	Модуль упругости, ГН/м ²	Удельное сопротивление, мкОм · см
			плавления	кипения				
В	2,34	Тетрагональная Гранецентрированная кубическая Орто ромбическая	2573	2823	—	—	—	1 · 10 ¹²
Al	2,73		933	2543	245	127	70,8	2,62
Ga	5,908		302,8	2273	57,8	19,6	—	13,6
In	7,286		429,4	2573	8,83	2,26	10,5	8,45
Tl	11,87		575,5	1723	26,4	9,81	7,95	15,0
		β-Гранецентрированная кубическая	—	—	—	—	—	—

центробежная сила, выжимающая обмотки из пазов ротора, в 2 раза меньше для Al, чем для Cu.

Чистый алюминий очень пластичен и из него делают фольгу для конденсаторов (0,01 мм) и для обертки пищевых продуктов. Чистый алюминий употребляют также при плакировании металлов для повышения их стойкости к коррозии. Алюминий используют в сплавах: Д-1 дюраль, АМГ6 — упрочненный сплав алюминия (7% Mg), АМЦ — сплав с марганцем, силумины АЛ — литейные сплавы, содержащие 12—13% Si. Он также входит как компонент в медные (БрА-10) и титановые (ОТ-4, ВТ-1 и т. д.) сплавы. Вторичный алюминий идет на восстановление других металлов. Порошок Al используют как краску и для приготовления порошковых алюминиевых материалов САП и САС*, хорошо работающих при повышенных температурах. Алюминиевые сплавы применяют в самолето-, автомобилестроении и других отраслях промышленности.

Из остальных металлов IIIА-группы в последнее время стали применять галлий (входит в холодный припой). Имея очень низкую температуру плавления (~300 К), он может растворять другие металлы (например, медь) и, затвердевая, создавать паяный шов; это свойство незаменимо для производства элементов микроэлектроники. In и Tl применяют также в соединениях (сурьмянистый индий — полупроводник и т. д.).

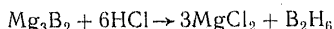
* САП — спеченный алюминиевый порошок, а САС — спеченные алюминиевые сплавы. Эти материалы обладают значительной прочностью при повышенных температурах, превосходящей прочность чистого алюминия.

Химические свойства *p*-элементов ША-группы. Наиболее типичны для ША-группы химические свойства бора и алюминия, а также свойства образующихся с их участием соединений.

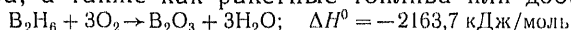
Бор. Структура атома бора $2s^2 2p^1$; он возбуждается при химическом взаимодействии ($2s^1 2p^2$) и образует гибридные орбитали, расположенные в плоскости под углом 120° . Тетрагональная структура кристалла бора построена ковалентными связями гибридных атомов В.

При низких температурах кристаллический бор инертен, но при повышенных температурах (700—800 К) он реагирует со многими элементарными окислителями. Аморфный бор более активен.

Гидриды бора — газообразные, жидкие или твердые вещества, по строению и свойствам похожие на силаны или углеводороды. Получаются они взаимодействием боридов активных металлов с кислотами:

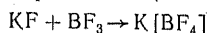


Наиболее простого соединения BH_3 не существует, так как оно сразу переходит в димер B_2H_6 , причем дополнительно выделяется энергия. Молекула B_2H_6 существует за счет образования трехцентровых связей, как это показано на рис. 191. Такое строение боранов делает их неустойчивыми и позволяет применять для получения чистого бора, а также как ракетные топлива или добавки к ним:



С металлами бор образует бориды (см. гл. 12). Бориды активных металлов разлагаются кислотами (Mg_3B_2), а бориды *d*-металлов, обладающих электроотрицательностью, близкой к электроотрицательности бора (1,7—1,9), могут проявлять свойства металлообразных соединений.

Галиды бора BF_3 , BCl_3 , BBr_3 образуются при непосредственном взаимодействии между бором и галогенами и представляют собой очень летучие вещества (BF_3 и BCl_3 газообразны при обычных условиях). Галиды бора легко образуют устойчивые комплексные ионы с галидами металлов с координационным числом 4; B^{3+} имеет четыре свободные орбитали ($2s^0 2p^0$):



Фторбораты — устойчивые соли, диссоциирующие на ионы в растворах и в расплавах:

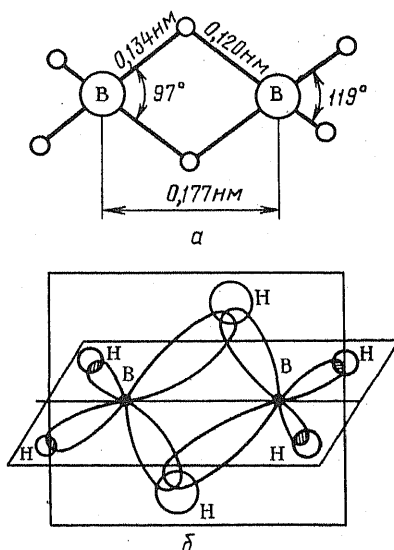
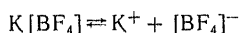
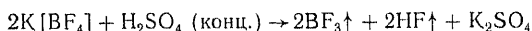


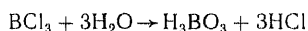
Рис. 191. Строение молекулы диборана B_2H_6 :

a — структура молекулы; *б* — схема перекрывания орбиталей

В машиностроении BF_3 и BCl_3 применяют в качестве газообразных флюсов при пайке в контейнерах стальных изделий. BF_3 поставляют в баллонах или получают на месте:



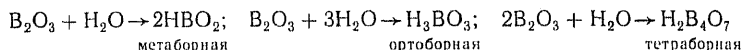
Хлоробораты менее устойчивы и, кроме того, гигроскопичны. Гидролиз BCl_3 приводит к образованию ортоборной кислоты:



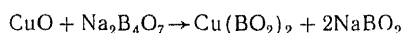
Оксиды. Бор с кислородом образует оксид B_2O_3 , соответствующий высшей степени окисления и проявляющий кислотные свойства. Образование оксида идет с большим выделением энергии:



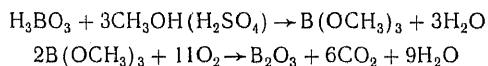
Оксиды промежуточных степеней окисления (+1, +2) очень неустойчивы и являются сильнейшими восстановителями («борный шлак», получаемый восстановлением B_2O_3 металлическим Mg). B_2O_3 образует кислоты:



Соли этих кислот — бораты — устойчивы в области высоких температур и могут переходить друг в друга, освобождая молекулы B_2O_3 , что используется при очистке от оксидного слоя металлических поверхностей, например при пайке:



Бораты меди и натрия между собой образуют легкоплавкие эвтектики. Борная кислота легко образует эфиры, что используется также в машиностроении — газообразные флюсы при пайке и сварке ацетиленокислородной горелкой. Обычно получают борнометиловый эфир, который с метиловым спиртом дает легкокипящий раствор (с постоянной точкой кипения). Этот раствор подают вместе с ацетиленом в горелку, он весь сгорает, а тонкий слой жидкого B_2O_3 защищает место сварки или пайки от окисления:



Бор образует с углеродом карбид B_4C — тугоплавкое кристаллическое вещество с очень высокой твердостью, т. пл. 2623К, $\Delta H^0 = -71,06$ кДж/моль. С азотом бор образует нитрид BN, также обладающий высокой твердостью, приближающийся к твердости алмаза («боразон», «эльбор» — применяют при резании металлов); т. пл. BN 3273К (давление азота); $\Delta H^0 = -254,1$ кДж/моль.

Карбид и нитрид бора применяются так же, как огнеупоры. **p-Металлы III-группы.** Алюминий и его электронные аналоги Ga, In и Tl являются металлами. По мере увеличения главного

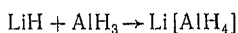
квантового числа n металлические свойства увеличиваются и оксиды Tl, например, уже не обладают амфотерностью. Кроме того, по мере удаления от ядра валентного электронного уровня (увеличение n) процесс гибридизации становится менее характерным и Tl в основном проявляет окислительное число +1, что соответствует связыванию его p -электрона. Поэтому его соединения со степенью окисления +1 сходны с соединениями щелочных металлов. Наиболее типичны свойства алюминия. Некоторые физико-химические свойства атомов p -металлов III группы приведены в табл. 13.4.

Таблица 13.4. Некоторые физико-химические свойства p -металлов III группы

Металл	Z	Электронная формула	Радиусы, нм			Потенциал ионизации, В	Электроотрицательность	Электродный потенциал, В
			A^0	A^+	A^{3+}			
Al	13	$3s^23p^1$	0,143	—	0,057	5,984	1,5	-1,66
Ga	31	$4s^24p^1$	0,139	—	0,062	6,00	1,6	-0,52
In	49	$5s^25p^1$	0,166	0,130	0,092	5,785	1,7	-0,34
Tl	81	$6s^26p^1$	0,171	0,136	0,105	6,106	1,8	-0,335*

* Для однозарядного иона Tl^+ , остальные потенциалы для трехзарядных ионов Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} .

Гидриды p -металлов III группы — очень неустойчивые соединения полимерного типа $(AlH_3)_x$. Несколько более устойчивы соединения с гидридами s -металлов I группы — аланаты (гидридоалюминаты):



В этом соединении, аналогичном таким же соединениям бора, алюминий проявляет координационное число $K=4$.

Аланаты разлагаются при 373К. Помимо этих непрочных соединений алюминий образует с водородом растворы в жидком состоянии и твердые растворы внедрения, правда небольшой концентрации.

Изобара растворимости водорода в алюминии приведена на рис. 192. Большое изменение растворимости в процессе кристаллизации приводит к образованию пор и трещин в отливках и сварных соединениях, если не принять соответствующих мер. Гидриды Ga, In и Tl еще менее устойчивы.

Галиды p -металлов IIIA-группы солеобразны, но в $AlCl_3$ сохраняется значительное влияние ковалентных полярных связей. Так, например, $AlCl_3$ дает димер Al_2Cl_6 , растворимый в органических растворителях. Он представляет собой легкоплавкие и легколетучие кристаллы (температура возгонки

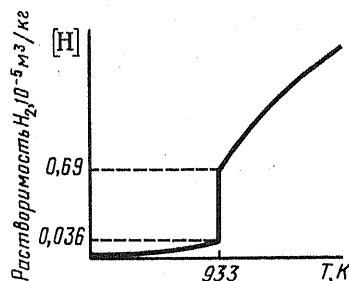
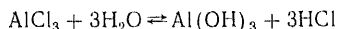
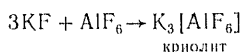


Рис. 192. Изобара растворимости водорода в алюминии ($p = 1,013 \cdot 10^5$ Па)

556 К). Однако галид $AlCl_3$ надо рассматривать как соль, так как его гидролиз, протекающий с выделением теплоты, обратим:



Наиболее прочное соединение — фторид алюминия AlF_3 , нерастворимый в воде. Al^{3+} — активный комплексообразователь с координационным числом 4 или 6. Более устойчивы комплексы с октаэдрическим расположением связей ($K=6$):



Криолиты (K, Na) представляют собой природные минералы. Фторалюминаты K и Na очень устойчивы даже при высоких температурах и в расплавленном состоянии (получение Al, с. 403).

Хлорид $AlCl_3$ очень активен в безводных средах и нашел применение в органическом синтезе как катализатор (катализатор Циглера для синтеза полиэтилена; крекинг нефти и т. д.).

Хлориды Ga, In, Tl — соли; для галлия характерны галиды с окислительным числом +1 TlF, TlCl, TlBr, TlI. Кристаллы их имеют ионную структуру.

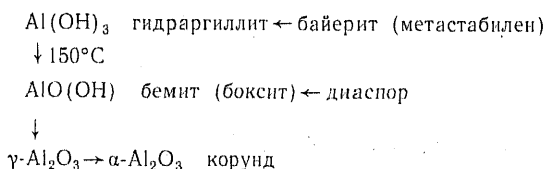
Способность к образованию комплексных солей сохраняется также у Ga, In и Tl.

В оксидах *p*-металлы III-группы проявляют степень окисления +3; Tl дает также оксид Tl_2O . Устойчивость оксидов элементов III группы можно проследить по энергиям их образования (табл. 13.5).

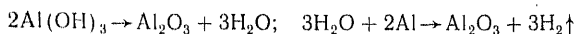
Таблица 13.5. Некоторые свойства оксидов *p*-элементов III группы

Элемент	Оксид	Кристаллическая структура	Температура, К		— ΔH^0 , кДж/моль	Плотность, г/см ³
			плавления	кипения		
B	B_2O_3	Кубическая (16 ат.)	850	—	1271,55	1,85
Al	Al_2O_3	Корунд	2323	2523	1674,09	4,00
Ga	Ga_2O_3	Гексагональная	2173	—	1088,05	6,44—5,88
In	In_2O_3	Кубическая	2173	—	925,0	7,179
Tl	Tl_2O_3	»	990	—	501,6	10,19
	Tl_2O	—	573	—	178,5	—

Оксид Al_2O_3 — устойчивое соединение, образующее несколько кристаллических форм с участием гидратной воды:

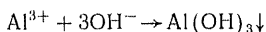


Переход Al_2O_3 из одной кристаллической формы в другую и отщепление гидратной воды всегда нужно учитывать при разработке технологических процессов сварки и пайки, так как может произойти насыщение водородом металлического Al, на поверхности которого находятся оксидные пленки:



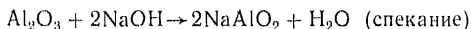
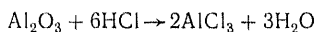
Защитными свойствами обладают оксидные пленки со структурой α -корунда, так как они утрачивают способность гидратироваться. Al_2O_3 — α -корунд используется как абразивный материал ввиду высокой твердости кристаллов. Из специально приготовленного корунда делают пластинки для резцов, обрабатывающих металл. Чистый Al_2O_3 используется для изготовления керамических материалов.

Гидроксид алюминия получается из растворов его солей:

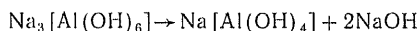


Осторожно обезвоживая $Al(OH)_3$, получают алюмогель, обладающий высокой адсорбционной способностью.

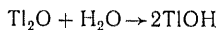
Химические свойства оксидов Al, Ga, In и Tl постепенно изменяются с увеличением главного квантового числа n . Al_2O_3 — типичный амфотерный оксид, образующий два типа солей:



Соли Al_2O_3 — алюминаты могут иметь различное строение: $NaAlO_2$ — метаалюминат, а Na_3AlO_3 — ортоалюминат Na. Однако в водных растворах ортоалюминаты, образующие комплексные соединения, переходят в метаалюминаты:

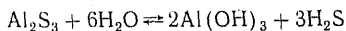


Оксиды галлия, индия постепенно теряют амфотерность, а оксиды таллия Tl_2O и Tl_2O_3 со щелочами не реагируют:

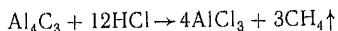


Для оксида Al_2O_3 весьма характерны соединения с оксидом SiO_2 с образованием алюмосиликатов. В этих соединениях не утрачены солеобразующие свойства Al_2O_3 и SiO_2 . Этими свойствами и объясняется многообразие алюмосиликатных горных пород и минералов.

Сульфиды алюминия, галлия, индия и таллия солеобразны. Сульфид алюминия Al_2S_3 в воде полностью гидролизуется:



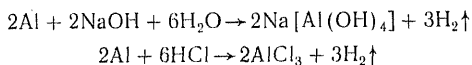
При высоких температурах Al образует соединения с углеродом — карбиды: Al_4C_3 . Карбид Al непрочен и разлагается водой или слабыми кислотами:



При тех же условиях алюминий образует нитриды, однако нитрид AlN легко разлагается водой и не имеет ничего общего с нитридами тяжелых металлов (см. табл. 12.9).

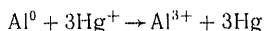
Косвенным путем можно получить алкилы алюминия — металл-органические соединения типа $Al(CH_3)_3$.

Взаимодействие с кислотами, водой и щелочами. В обычном состоянии алюминий покрыт оксидной пленкой и пассивен, но так как оксид Al_2O_3 амфотерен и реагирует с кислотами и щелочами, через некоторое время начинается активное растворение алюминия в обоих средах:

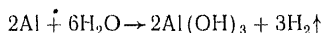


Сильно окисляющая азотная кислота пассивирует Al , не давая разрушаться оксидному слою. Чистый алюминий в холодной азотной кислоте не растворяется, поэтому ее обычно транспортируют в алюминиевой таре (цистерны).

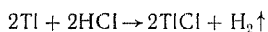
С водой алюминий реагирует только в том случае, если оксидный слой отсутствует, а при нагревании в парах воды реагирует активно. Пассивирующий слой оксида можно устранить солями ртути:



Выделившаяся ртуть растворяет алюминий, растекаясь по его поверхности, образуя амальгаму. Над амальгамой алюминия оксидный слой не является сплошным и алюминий реагирует с водой:



Галлий и индий реагируют с кислотами и щелочами так же, как алюминий, а таллий обладает только основными свойствами и растворяется только в кислотах:



Очень хорошо таллий растворяется в «царской водке», но степень его окисления по-прежнему равна +1.

Алюминий образует со многими металлами интерметаллиды ($CuAl_2$, Ni_3Al , $CoAl$, Ti_3Al и т. д.). Интерметаллиды алюминия используются при разработке сплавов со специальными свойствами. Многие интерметаллиды и другие соединения Ga , In , Tl имеют полупроводниковые свойства и используются в радиоэлектронике ($InSb$, $GaAs$, AlP), обладая различными потенциалами возбуждения («ширина запрета»).

13.3. p-ЭЛЕМЕНТЫ IVA-ГРУППЫ

В IVA-группу периодической системы элементов Д. И. Менделеева входят следующие p-элементы: углерод C , кремний Si , германий Ge , олово Sn и свинец Pb . Из этих пяти элементов только последние два по их физическим свойствам можно отнести к металлам. Свой-

ства p -элементов IV группы изменяются с увеличением главного квантового числа n и порядкового номера Z . Несмотря на сильное различие их химических и физических свойств, все они являются электронными аналогами.

Распределение электронов в атомах p -элементов IVA-группы показано в табл. 13.6.

Таблица 13.6. Распределение электронов у p -элементов IV группы

Элемент	Z	n	Электронные уровни и подуровни																	
			2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	
C	6	2	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Si	14	3	2	6	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Ge	32	4	2	6	2	6	10	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Sn	50	5	2	6	2	6	10	2	6	10	0	2	2	—	—	—	—	—	—	
Pb	82	6	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	0	0	2	2	—	

Общая электронная формула этих элементов s^2p^2 , они вступают в химические реакции после возбуждения атома (s^1p^3) и гибридизации орбиталей (q^4). Атом углерода, обладая значительной энергией электронов на внешнем, валентном, уровне, кроме полной гибридизации дает и ее промежуточные формы, что нехарактерно для других элементов IVA-группы. Элементы с большим значением главного квантового числа $n=5$ или 6 (Sn, Pb) дают соединения, отвечающие высшей степени окисления, менее устойчивые и обладающие окислительными свойствами.

Физико-химические характеристики атомов p -элементов IV группы приведены в табл. 13.7.

Таблица 13.7. Некоторые физико-химические свойства p -элементов IV группы

Элемент	Z	Электронная формула	Радиус, нм			Потенциал ионизации, В	Электроотрицательность	Электродный потенциал, В	Удельное сопротивление, Ом · см
			A^0	A^{2+}	A^{4+}				
C	6	$2s^2 2p^2$	0,077	—	0,02	11,26	2,55	—	10^{12} алмаз $7 \cdot 10^{-4}$ графит
Si	14	$3s^2 3p^2$	0,117	—	0,039	8,15	1,9	—	$3,3 \cdot 10^5$
Ge	32	$4s^2 4p^2$	0,122	0,065	0,044	7,9	2,0	—	50
Sn	50	$5s^2 5p^2$	0,158	0,102	0,067	7,34	1,8	-0,136	$11,3 \cdot 10^{-6}$
Pb	82	$6s^2 6p^2$	0,175	0,126	0,076	7,417	1,8	-0,126	$19,0 \cdot 10^{-6}$

Как следует из данных табл. 13.7, p -элементы IVA-группы можно разделить на неметаллы C, Si, Ge и металлы Sn и Pb. Химические свойства углерода см. гл. 15. Кремний и германий — классические элементарные полупроводники, их свойства см. § 13.4. Однако, поскольку кремний широко применяется в металлургии черных и цветных металлов, а также в строительстве в виде кисло-

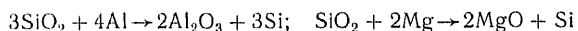
родных соединений, он будет рассмотрен ниже как химический элемент, дающий целый ряд ценных соединений, и как полупроводник.

Нахождение в природе и получение в свободном виде кремния, германия, олова и свинца. Кремний встречается в многочисленных горных породах, в состав которых входит в виде оксида SiO_2 . Он является после кислорода самым распространенным элементом в земной коре: 27,6% (мас.). Остальные элементы встречаются в гораздо меньших количествах, % (мас.): Ge $2 \cdot 10^{-4}$, Sn $4 \cdot 10^{-3}$ и Pb $1,6 \cdot 10^{-3}$. К тому же германий является «рассеянным» элементом, не образует минералов, а является спутником других элементов.

Кремний Si получают из его оксида SiO_2 в двух формах: в виде ферросилиция, который применяется в черной металлургии, и в виде свободного кремния.

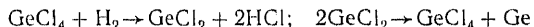
Получение ферросилиция сводится к совместному восстановлению SiO_2 и Fe_2O_3 оксидом углерода и твердым углеродом с образованием сплава, содержащего до 80% Si, 3—4% C, а остальное — железо. Этот сплав используют при выплавке сталей, а также для изготовления химической аппаратуры ввиду его большой устойчивости к коррозионным процессам.

Чистый кремний получают восстановлением кварцевого песка SiO_2 с помощью металлотермии:



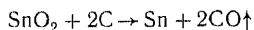
Полученный продукт содержит примеси восстановителей, но может быть от них очищен, так же как и от побочных продуктов (силициды металлов). Углеродом восстанавливать кремний нельзя, так как будет получаться весьма устойчивый карбид кремния — карборунд SiC . Для технических целей чистота кремния, полученного таким способом, достаточна, для полупроводников требуется сложная специальная очистка.

Германий Ge получают из отходов металлургического производства других металлов (пыль из электрофильтров, некоторые шлаки). В конечном итоге получают GeO_2 , потом его переводят в GeCl_4 , тщательно очищают, а затем восстанавливают водородом:



Полученный в результате диспропорционирования германий подвергают специальной очистке для полупроводниковых материалов.

Олово Sn получают из его природного соединения касситерита, или оловянного камня SnO_2 , которое легко восстанавливается углеродом:



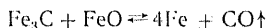
Свинец Pb получают из его сернистой руды PbS , которая отделяется от других сульфидов методом флотации. Восстановление PbS напоминает получение меди (с. 384):



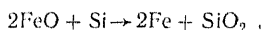
Полученный свинец подвергают очистке и, в частности, извлекают из него серебро, которое сопутствует ему в природных соединениях. Наиболее полную очистку ведут электролизом (см. очистку меди), применяя в качестве электролита фторосиликат свинца PbSiF_6 .

Применение кремния, германия, олова и свинца в технике.

Кремний в виде ферросилиция применяется в производстве стали, так как железо и углерод, содержащиеся в нем, не искажают состав сталей. Сталь выплавляется из чугуна окислительным процессом, но выгорание углерода является процессом обратимым и в стали остается некоторое количество кислорода:



Для повышения качества стали из нее дополнительно извлекают кислород кремнием в виде ферросилиция:



При введении ферросилиция процесс «кипения» стали прекращается. Избыток кремния в сталях образует силициды, влияющие на свойства сталей. Силициды *d*-металлов были рассмотрены в гл. 12. Стали, легированные кремнием, широко применяются в машиностроении: 30ХГС, пружинные стали, жаропрочные стали.

Свободный кремний используют для производства сплавов и в цветной металлургии: силумин АЛ, кремнистая бронза БрКМцЗ-1, сплавы никеля. Свободный кремний идет также на силицирование поверхности с целью защиты их от коррозии при высоких температурах. Свойства свободного кремния приведены в табл. 13.8.

Применение кремния и германия в полупроводниковой технике см. § 13.5.

Олово и свинец — пластичные легкоплавкие металлы, имеющие широкое применение. Олово — химически пассивный металл

Таблица 13.8. Физические и механические свойства кремния, германия, олова и свинца

Элемент	Плотность, г/см ³	Кристаллическая структура	Температура, К			Твердость, МН/м ²	Предел прочности, МН/м ²	Модуль упругости, ГН/м ²
			превращения	плавления	кипения			
Si	2,33	Кубическая (алмаз)	—	1685	2753	608*	1180	46,5
Ge	5,32	То же	—	1210,1	2973	5400	—	155
Sn (серое)	5,75	»	286,2	—	—	—	—	—
Sn (белое)	7,29	Тетрагональная	—	504,9	2473	51,0	11,7	54
Pb	11,34	Гранцентрированная кубическая решетка	—	600,4	2013	38,3	14,7	15,7

* Микротвердость.

и создает хорошие покрытия металлических поверхностей (лужение). Особенно широко олово применяется в пищевой промышленности, так как оно очень инертно к органическим веществам. Олово со свинцом образует легкоплавкую эвтектику — «третник», являющуюся припоем при низкотемпературной пайке различных металлов. Олово входит в состав антифрикционных сплавов — «баббиты», которыми заливают вкладыши подшипников скольжения. Большое количество олова идет на производство бронзы различных марок и назначений.

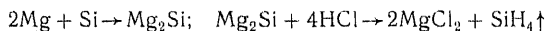
Из свинца производят различные легкоплавкие сплавы (типографский сплав, припой, легкоплавкие предохранители и т. д.), но применяется он и в чистом виде — для производства кислотоустойчивых труб, для кабельной изоляции, для защиты от радиоактивного излучения. Свинцом покрывают металлические поверхности для защиты их от серной кислоты и других агрессивных сред. Из свинца производят пластины транспортных и стационарных аккумуляторов.

Физические и механические свойства *p*-элементов IV группы приведены в табл. 13.8.

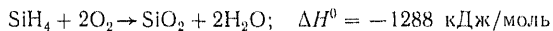
Химические свойства *p*-элементов IV группы. Химические свойства *p*-элементов изменяются с увеличением *Z* и главного квантового числа *n* от неметаллических к металлическим. Для неметаллов C, Si, Ge характерны ковалентные связи, создаваемые гибридизированными орбиталями, что соответствует проявлению высшей степени окисления (+4). Соединения олова с ковалентными связями становятся менее устойчивыми, появляются ионные связи при низкой степени окисления (+2). Свинец в основном дает соединения с ионной связью.

Взаимодействие с элементарными окислителями. Атомы кремния и германия вступают в химические реакции в возбужденном и гибридизованном состоянии (q^4).

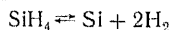
Гидриды кремния и германия газообразны и построены по типу метана и его производных. Однако энергия связей у кремния значительно ниже, чем у углерода, и поэтому водородные соединения значительно менее устойчивы. У германия водородные соединения еще менее устойчивы. Получение гидридов кремния идет косвенным путем через силициды активных металлов, для которых кремний является окислителем:



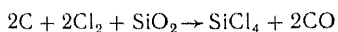
Гомологические цепи, столь характерные в органической химии, у кремния развиты очень слабо вследствие высокой реакционной способности его гидридов:



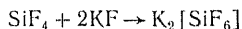
Большая энтальпия сгорания позволяет использовать гидриды кремния как добавки к ракетному топливу. Для получения чистого кремния используется силан:



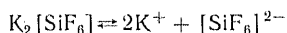
Галиды кремния и германия могут быть получены непосредственным соединением или путем реакций с диоксидами:



(аналогично получению тетрахлорида титана). Тетрагалиды Si и Ge — вещества, образованные за счет ковалентных полярных связей, также обладают симметрией тетраэдра с координационным числом $K = 4$. Однако они могут выступать в роли акцепторов и образовывать комплексные соединения:

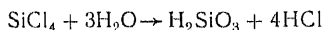


Ионы $[\text{SiF}_6]^{2-}$ имеют октаэдрическую симметрию. Фторосиликат калия $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ — устойчивое соединение, в растворе и в расплаве диссоциирующее на ионы:



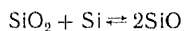
Фторосиликаты имеют промышленное значение при производстве эмалей.

Тетрагалиды Si и Ge гидролизуются с образованием соответствующих кислот:



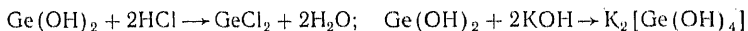
Гидролиз идет весьма энергично: SiCl_4 — жидкость, дымящая на воздухе, с т. пл. 203К и кипения 380,6К (SiF_4 и GeF_4 — газообразные вещества при нормальных условиях).

Оксиды кремния и германия наиболее устойчивы при степени окисления +4. Монооксид кремния SiO получается при высокой температуре реакцией диспропорционирования:



Кристаллизуется в виде нитевидных кристаллов и в обычных условиях неустойчив. При высоких температурах — хороший изолятор.

GeO — более устойчивое соединение, образует кристаллы черного цвета. Известны гидраты, обладающие амфотерным характером:

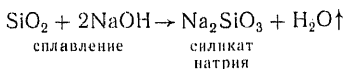


В этих соединениях германий приближается к металлическим элементам IV группы Sn и Pb.

Диоксиды Si и Ge кристалличны, но обладают полиморфизмом. SiO_2 образует 6 кристаллических форм: α -кварц \rightleftharpoons β -кварц \rightleftharpoons α -тридимит \rightleftharpoons β -тридимит \rightleftharpoons α -кристобаллит \rightleftharpoons β -кристобаллит.

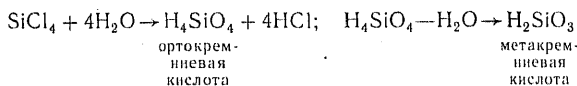
SiO_2 и GeO_2 являются кислотообразующими оксидами. SiO_2 хорошо реагирует при сплавлении с основными оксидами, давая

силикаты, и медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей:



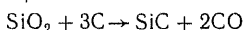
Соли щелочных металлов растворимы в воде — «растворимое» или «жидкое стекло».

Кремниевая кислота в свободном виде не существует, так как, теряя воду, она переходит в коллоидное состояние:



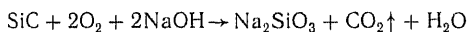
а затем быстро превращается в поликремниевые кислоты $(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ (где $y < x$), образуя гель. Осторожно высушенный и прокаленный гель кремниевой кислоты — очень хороший адсорбент главным образом паров жидкостей (вода, бензин, эфир и т. д.). Он называется «силикагель» и широко применяется в технике (регенерация растворителей, осушка газов и т. д.).

Карбид кремния SiC — карборунд — получается восстановлением оксида SiO_2 графитом в электропечах:



SiC — очень твердые кристаллы, мало уступающие по твердости алмазу. Карборунд наносится на поверхность точильных и шлифовальных кругов, используемых при обработке металлов. Применяется как огнеупорный материал, так как его т. пл. ~ 3000 К. Чистый SiC является изолятором, но введение примесей позволяет использовать его как полупроводник, способный работать при высоких температурах (нагревательные элементы — силиты).

Карбид кремния химически очень устойчив и разрушается только при высокой температуре щелочами в окислительной среде:

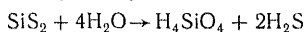


Нитрид кремния Si_3N_4 также высоко устойчив химически. Благодаря высокой температуре плавления (2273 К) используется как огнеупор и для нанесения стойких и жаропрочных слоев на тугоплавкие металлы. Обладает полупроводниковыми свойствами (табл. 13.9).

Таблица 13.9. Некоторые свойства соединений кремния

Соединение	Формула	Плотность, г/см ³	Температура плавления, К	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$\Delta\epsilon$ ширина запрета, эВ
Диоксид	SiO_2	2,65	1983	910,3	—
Карбид	SiC	—	2973	65,2	1,5—3,5
Нитрид	Si_3N_4	3,17	2973	742,78	3,9

Дисульфиды кремния и германия — соединения довольно прочные, но гидролизующиеся в водных средах:



В дальнейшем ортокремниевая кислота, отщепляя воду, также переходит в гель $(\text{SiO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$.

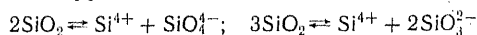
Особого применения эти соединения в машиностроении не нашли, хотя в металлургии они содействуют снижению содержания серы в металле при раскислении ферросилицием.

Соединения кремния, имеющие большое промышленное значение. Диоксид кремния SiO_2 , а также его соединения с оксидами других элементов (металлов) благодаря своим физико-химическим свойствам создают целый ряд ценных для современной техники веществ.

SiO_2 следует рассматривать как полимер $(\text{SiO}_2)_n$, образующий цепи, ленты, плоские сетки и пространственные каркасы из координационных элементов $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с тетрагональной структурой (см. гл. 4).

Образование из тетраэдров различных структур происходит при объединении 1, 2, 3 вершин для создания связи. На рис. 193 показаны простейшие примеры образования цепей за счет объединения тетраэдров. Вообще могут возникать весьма сложные структуры лент и плоских сеток, образующихся комбинацией цепей или лент. Если все связи замыкаются между тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$, то образуются те или иные полиморфные состояния твердого SiO_2 .

При повышении температуры ковалентно-полярные связи начинают переходить в ионные и жидкий SiO_2 проводит электрический ток, диссоциируя по уравнениям:



Процессы солеобразования, характерные для диоксида кремния, осуществляются путем замыкания тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ через ионы металлов, что сопровождается поляризацией связей. Расстояния в цепях при этом возрастают, что приводит к более легкой диссоциации соединений на ионы при высоких температурах.

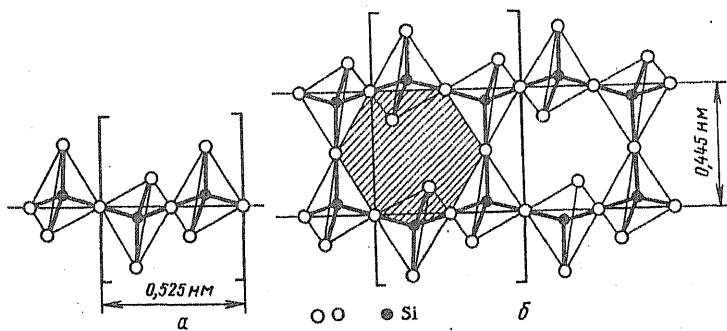


Рис. 193. Образование цепей (а) из $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ и лент (б) из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$

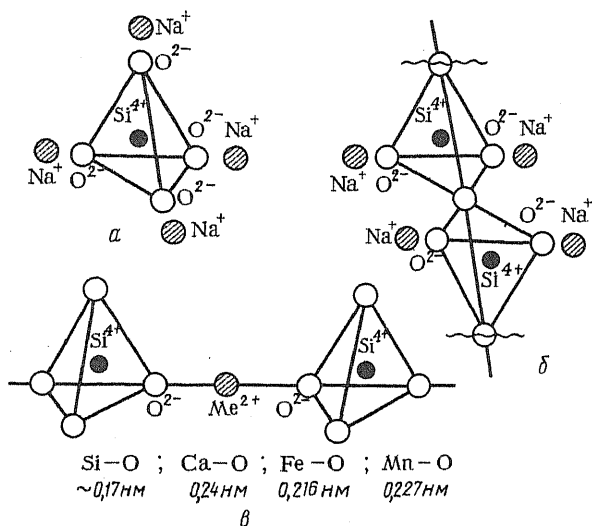
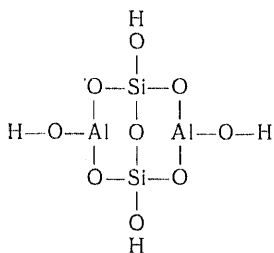


Рис. 194. Примеры образования силикатов:
a — ортосиликат натрия $\text{Na}_4[\text{SiO}_4]$; *б* — метасиликат натрия $\text{Na}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)$; *в* — ослабление цепи из тетраэдров за счет внедрения ионов Me^{2+}

Упрощение структуры жидкой фазы сопровождается снижением вязкости. Структура некоторых силикатов представлена на рис. 194.

В состав цепей могут входить структурные элементы $[\text{AlO}_4]^{5-}$ или $[\text{BO}_4]^{5-}$ и также принимать участие в солеобразовании. В этом случае мы получаем или алюмосиликаты, или боросиликаты. Типичным и простейшим алюмосиликатом является минерал каолинит, формула которого, выраженная через оксиды, имеет вид $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В. И. Вернадский предложил для него структурную формулу



Судя по этой структурной формуле оба оксида: Al_2O_3 и SiO_2 — не потеряли способности к солеобразованию. Можно представить структуру каолинита, исходя из комбинации элементов $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$ по ранее рассмотренным схемам, как это показано на рис. 195. Обращает внимание полное совпадение строения и свойств каолинита со структурной формулой, предложенной В. И. Вернадским.

Огромное многообразие силикатов и алюмосиликатов в природ-

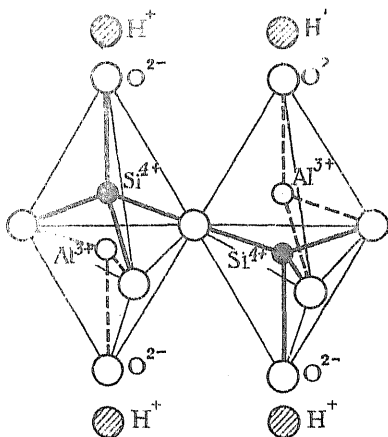


Рис. 195. Схема строения алюмосиликата из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$ — каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

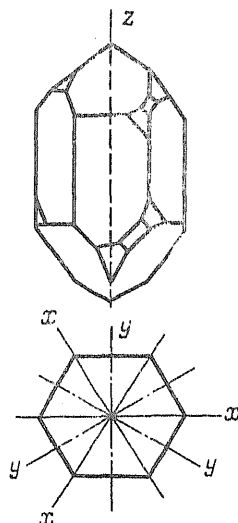


Рис. 196. Кристалл правовращающего кварца:

z — главная оптическая ось; x — электрические оси; y — механические оси в перпендикулярной плоскости к оси z

ных соединениях объясняется своеобразием и сложностью их строения.

Кварц и кварцевое стекло. Кристаллы кварца бывают природные, а в настоящее время их готовят искусственно, причем качество кристаллов, полученных в промышленных условиях, выше, так как они более однородны. Кристаллы кварца вращают плоскость поляризации вправо или влево в зависимости от расположения тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, образующих зеркальную симметрию (правый и левый кварцы). Кристалл кварца — шестигранная призма, завершенная двумя пирамидами, с рядом дополнительных граней. Оптическая ось Z является главной осью симметрии. Оси x и y , перпендикулярные оси Z и показанные в сечении на рис. 196, формируют пьезоэлектрический эффект, так как кварц является сегнетоэлектриком. Специальным образом вырезанные из кристалла пластинки позволяют преобразовывать механические напряжения в электрические и наоборот. Поэтому кварц является весьма ценным материалом (пьезодатчики, генераторы ультразвуковых колебаний, стабилизаторы частоты и т. д.).

При быстром охлаждении расплавов кварца ($T_{\text{пл}} = 1983 \text{ K}$) получается кварцевое стекло SiO_2 , в котором ближний порядок распределения атомов существует, но дальний порядок, определяющий кристаллическую структуру, не сохраняется. Кварцевое стекло имеет ничтожно малый коэффициент теплового расширения

(к.т.р.), поэтому легко переносит смену температур, является изолятором, пропускает почти полностью ультрафиолетовое излучение (кварцевая оптика), обладает высокой прочностью и представляет собой ценный материал для машиностроения и приборостроения.

Силикатные, боросиликатные стекла. Способностью к переходу в стекловидное состояние обладают силикаты и боросиликаты при избытке SiO_2 или B_2O_3 . Обычное оконное и поделочное стекло имеет состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot (\text{SiO}_2)_x$, но, заменяя в нем как анионы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ на $[\text{BO}_4]^{5-}$, так и катионы (K^+ , Pb^{2+} и т. д.), можно получить специальные сорта стекол: оптические, защитные от радиации (Pb, Cd), тугоплавкие (пирекс) и стекла других назначений. Из стекла производят листы, трубы, стекловолочно, состоящее из тончайших капилляров, стеклоткань, изоляторы, посуду разных назначений и т. д.

Ситаллами называются стекла, содержащие некоторое количество кристаллической фазы. Само название произошло от соединения двух слов: силикаты и кристаллы. Ситаллы обладают высокой механической прочностью и хорошими изолирующими свойствами. Количество кристаллической фазы регулируется при изготовлении и сообщает ситаллам те или иные свойства.

И стекла, и ситаллы нельзя считать полностью инертными материалами — вода выщелачивает из стекла, особенно из тонко раздробленного, щелочные металлы, и создается $\text{pH} > 7$. Процесс этот обычно захватывает только поверхностные слои, и после соответствующей обработки (пропаривание, промывка кислотными смесями) стекло становится более стойким.

«Растворимое стекло» или «жидкое стекло» — силикат натрия. Его качество определяется модулем $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Компоненты из порошков твердых веществ, замешанные на жидком стекле, затвердевают. Жидкое стекло широко применяется для изготовления сварочных электродов, форм для отливки металлов, для всякого рода уплотнений.

Керамика и фарфор. Керамика получается спеканием тонко измельченного материала при высокой температуре. Для получения керамики применяют кварц SiO_2 , корунд Al_2O_3 , циркон ZrO_2 и другие материалы. Лучшая керамика получается в том случае, если частички SiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 имеют сферическую форму — их оплавливают в плазменной струе. Для уничтожения пористости изделий из керамики применяют глазури — вещества, образующие с основным материалом керамики легкоплавкое стекло, закрывающее поверхностные поры. Фарфор готовится из каолинита с добавками SiO_2 , но температура обжига такова, что частички сплавляются друг с другом. В тонких слоях фарфор полупрозрачен. Применение керамики и фарфоровых изделий в промышленности растет с каждым годом, так как они термоустойчивы и допускают эксплуатацию при высоких температурах, обладают достаточной прочностью.

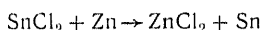
Цементы, шлаки, огнеупоры. Наиболее массовое применение алюмосиликатные системы нашли в металлургии (шлаки, огнеупо-

ры) и в строительстве (цемент, бетон, железобетон). Из отходов металлургического производства — шлаков — получают цемент добавлением к ним основных оксидов (CaO). Обычно цемент получают спеканием глины тонкого помола с известняком, который при этом теряет CO₂ и взаимодействует с алюмосиликатной основой глины. Полученный спек-клинкер размалывают в тонкий порошок, способный затвердевать с водой, — цемент. Состав портландцемента следующий, % (мас.): CaO 62—65; MgO 1,5; SiO₂ 20—22; Al₂O₃ 7; остальное примеси: Fe₂O₃; щелочи; SO₃; потери при прокаливании.

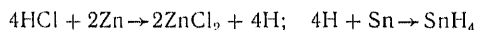
Портландцемент замешивают с водой и песком в определенных пропорциях, а если добавляют щебень или гравий, то после затвердевания получается бетон или железобетон при наличии металлической арматуры. Затвердевание цемента или бетона происходит медленно в результате сложных физико-химических процессов. Меняя соотношение компонентов, можно получать изделия различной прочности. Цементы разделяются по маркам в соответствии с прочностью, которую проявляют образцы после 28 суток с момента замеса. Портландцемент марки 200 дает временное сопротивление на сжатие 16 кгс/см², марки 500 — 27 кгс/см², а высшая марка 600 дает прочность 32 кгс/см². Из этой марки цемента делают ответственные изделия и конструкции.

Химические свойства *p*-металлов IVA-группы. В соединениях олово и свинец сходны по свойствам с кремнием и германием, но металлический характер у олова и свинца сказывается сильнее и более характерными оказываются соединения, соответствующие степени окисления +2.

Гидриды *p*-металлов IVA-группы образуются или непосредственно (летучесть Sn и Pb в жидком состоянии в токе водорода), или косвенным путем:



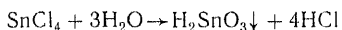
Свежеосажденное олово реагирует с атомарным водородом:



SnH₄ окрашивает пламя водорода в голубой цвет. Гидриды олова и свинца очень непрочны (я д о в и т ы!).

По растворимости водорода в этих металлах твердых данных нет, но, вероятно, они растворяют водород, особенно находясь в жидком состоянии.

Галиды *p*-металлов IVA-группы высшей степени окисления характерны только для олова (SnF₄, SnCl₄), а для свинца устойчиво только соединение PbF₄. Эти соединения построены за счет ковалентно-полярных связей и их структура подобна метану. По физическим свойствам они довольно сильно различаются: так, SnF₄ — кристаллы с т.пл. 473К и температурой возгонки 978К, а SnCl₄ — жидкость, ее т.пл. 240К и т.кип. 386К. На воздухе она дымит, подвергаясь гидролизу парами воды. PbF₄ — кристаллы, а PbCl₄ — жидкость. Тетрахлорид Sn гидролизует с образованием метаоловянной кислоты:

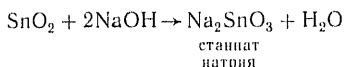


Метаоловянная кислота быстро теряет воду.

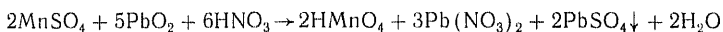
Тетрахлориды образуют комплексные ионы ($K = 6$). SnCl_4 обладает окислительными свойствами и переходит в дихлорид SnCl_2 .

Дихлориды SnCl_2 и PbCl_2 — соли с доминирующими ионными связями. PbCl_2 плохо растворим в воде (при нагревании). Иодид свинца PbI_2 желтого цвета, очень трудно растворим в воде при обычных условиях, но при нагревании его растворимость растет. При охлаждении раствора выпадают золотистые блески PbI_2 .

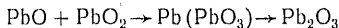
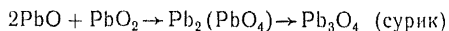
Окисиды p -металлов IVA-группы соответствуют двум степеням окисления: +4 и +2. Диоксид SnO_2 является кислотообразующим оксидом оловянной кислоты (*орто*- и *мета*-) и обладает кислотными свойствами:



Диоксид PbO_2 — соединение непрочное, обладающее сильными окислительными свойствами (переходит в оксид PbO). Так, например, в азотнокислой среде окисляет Mn^{2+} в MnO_4^- :

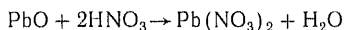
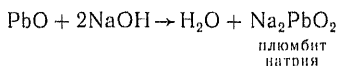


Кислотные свойства PbO_2 сохраняет, образуя с низшим оксидом PbO соли по типу *орто*- и *мета*-кислот:

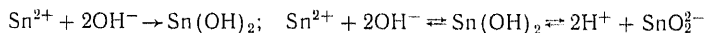


Сурик Pb_3O_4 сохраняет окислительные свойства, и окраска металла суриком на олифе пассивирует металл и хорошо предохраняет его от коррозии (окраска подводной части судов, сборка трубопроводов и т. д.).

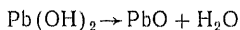
Моноксиды SnO и PbO амфотерны:



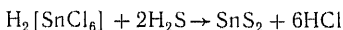
Гидроксиды получают косвенным путем, осаждая ионы Sn^{2+} и Pb^{2+} в растворе ионами OH^- :



Гидроксиды легко теряют воду:



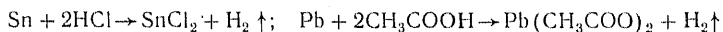
Сульфиды p -металлов IV группы. Олово образует дисульфид SnS_2 желтого цвета:



SnS_2 — «сусальное золото», применяется для декоративных работ (позолота дерева, мозаика и т. д.). Моносульфид SnS — соль, нерастворимая в воде и в разбавленных кислотах.

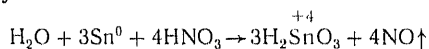
Свинец образует PbS — соль, практически нерастворимую в воде; она разлагается только концентрированными кислотами при нагревании. Сульфид свинца черного цвета. Основные соли свинца белого цвета (свинцовые белила) постепенно переходят в PbS под действием сероводорода, всегда присутствующего в очень малых количествах в воздухе. Этим процессом объясняется потемнение старинной живописи, так как тогда художники пользовались свинцовыми белилами.

Отношение р-металлов IVA-группы к кислотам, воде и щелочам. Sn и Pb имеют хотя и небольшие, но отрицательные потенциалы растворения и поэтому могут вытеснять водород из ионного состояния:

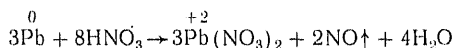


Свинец сильно пассивируется H_2SO_4 , образуя труднорастворимую соль $PbSO_4$, в меньшей степени пассивируется соляной кислотой. В серной кислоте высокой концентрации он растворяется, образуя кислую соль $Pb(HSO_4)_2$.

Олово в азотной кислоте окисляется до Sn^{4+} , образуя металолювянную кислоту:



Свинец растворяется, образуя соль нитрата свинца:



С водой эти металлы не реагируют, но водой, содержащей растворенный диоксид углерода, свинец медленно разрушается, образуя бикарбонат свинца $Pb(HCO_3)_2$. Со щелочами эти металлы реагируют медленно с образованием станнитов Na_2SnO_2 или плумбитов Na_2PbO_2 . Все реакции развиваются достаточно медленно, за исключением растворения в азотной кислоте.

13.4. р-ЭЛЕМЕНТЫ VA-ГРУППЫ, ИМЕЮЩИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР

В VA-группу периодической системы элементов Д. И. Менделеева входят следующие р-элементы: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi.

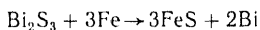
Всем этим элементам соответствует общая электронная формула s^2p^3 , по мере увеличения Z и главного квантового числа n утрачиваются неметаллические свойства элементов и р-элементы приобретают металлические свойства, хотя в полном смысле слова металлами их назвать нельзя. Металлические свойства сильнее всего выражены у висмута, в меньшей степени у сурьмы, а мышьяк только имеет вид металла в свободном состоянии и участвует в некоторых сплавах наряду с металлами.

Гибридизация орбиталей после перехода части s- и р-электронов на подуровень $d(s^2p^3 \rightarrow s^1p^3d^1 \rightarrow q^5)$ для р-металлов, какими являются Sb и Bi, уже мало характерна и их преобладающее окислительное число равно +3.

Распространение в природе и получение в свободном состоянии.

p-Металлы VA-группы в природе встречаются редко, и содержание в земной коре сурьмы составляет $4 \cdot 10^{-5}$, а висмута $2 \cdot 10^{-5}$ % (мас.). В природе они встречаются в виде сульфидных руд и чаще всего сопутствуют другим металлам в полиметаллических рудах. Главными минералами, содержащими Sb и Bi, являются сурьмяный блеск (антимонит) Sb_2S_3 и висмутовый блеск (висмутин) Bi_2S_3 .

Получению сурьмы и висмута предшествует концентрация их сульфидов, затем окисление серы и восстановление или вытеснение этих металлов железом:



В свободном виде Sb и Bi имеют металлический блеск, но кристаллы их очень хрупки.

Применение *p*-металлов VA-группы. По физическим свойствам (табл. 13.10) Sb и Bi не могут применяться как конструкционные материалы, но они входят как компоненты в сплавы цветных металлов.

Таблица 13.10. Некоторые физические и механические свойства *p*-металлов V группы

Металл	Плотность, г/см ³	Кристаллическая структура	Температура, К		Твердость, НМ/м ²	Предел текучести, МН/м ²	Модуль упругости, ГН/м ²
			плавления	кипения			
Sb	7,29	Ромбоэдрическая	903	1893	294	4,9—9,8	54,9
Bi	9,84	»	544,5	1700	94,2	4,9—19,6	34,1

Особенно ценны эти металлы для создания легкоплавких сплавов, так как они образуют эвтектики с другими металлами, сильно понижая их температуру плавления. Сплав Вуда содержит, %: Bi 50; Pb 25; Sn 13; Cd 12 и плавится при температуре 386К. Сплав Л-47 содержит, %: Bi 45, Pb 23, Sn 8, Cd 5 и In 19; его температура плавления 320К. Легкоплавкие сплавы необходимы для создания предохранительных систем (легкоплавкие пробки) и могут быть использованы как припой.

Сурьма с оловом образует антифрикционные сплавы — баббиты, которыми заливают подшипники скольжения. Система сплавов сурьма — олово эвтектическая, и кристаллы твердой сурьмы, вкрапленные в электрический сплав, создают точки опоры для шеек валов, опирающихся на подшипники. Мягкая эвтектика вытесняется и в образующихся микрозазорах хорошо удерживается смазка. В подшипниковые сплавы добавляется свинец, а иногда и активные металлы.

Свинец, содержащий сурьму, обладает повышенной твердостью — твердый свинец («хартблей»). Из такого свинца, в частности, отливают решетчатые пластины для свинцовых аккумуляторов.

Типографский сплав для отливки шрифтов должен иметь высокую температуру плавления и большую твердость, обеспечивающую возможно большее число оттисков. Типографские сплавы содержат до 20% сурьмы.

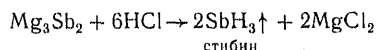
Со многими металлами Sb и Bi образуют интерметаллические соединения, многие из них обладают хорошими полупроводниковыми свойствами (InSb и т. д.) и нашли широкое применение в электронике. Для электроники требуется очень высокая чистота металлов, поэтому они подвергаются дополнительной специальной очистке. Сами по себе Sb и Bi обладают сравнительно малой электрической проводимостью.

Химические свойства p-металлов VA-группы. Sb и Bi образуют много соединений преимущественно со степенью окисления +3, но особой химической активности не проявляют (табл. 13.11).

Таблица 13.11. Некоторые физико-химические свойства p-металлов V группы

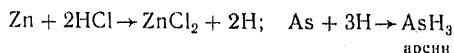
Металл	Z	Электронная формула	Радиусы, нм			Потенциал ионизации, В	Электроотрицательность	Электродный потенциал, В	Удельное сопротивление, мкОм × см · 10 ³
			A ⁰	A ³⁺	A ⁵⁺				
Sb	51	5s ² 5p ³	0,161	0,09	0,062	8,64	1,9	+0,24	39,0
Bi	83	6s ² 6p ³	0,182	0,12	0,074	7,27	1,9	+0,20	109,0

Взаимодействие с элементарными окислителями. Гидриды p-металлов VA-группы SbH₃, BiH₃ — газообразные и очень неустойчивые соединения. Строение этих гидридов приближается к строению аммиака, но полярность значительно меньше ($\mu_{\text{SbH}_3} = 0,0726 \cdot 10^{-29}$ Кл · м; $\mu_{\text{BiH}_3} = 0,0396 \cdot 10^{-29}$ Кл · м). Образуются они косвенным путем, через соединения активных металлов с этими элементами:



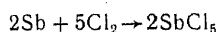
Висмутин BiH₃ образуется аналогично, но еще более неустойчив. Оба соединения эндотермичны: $\Delta H_{\text{SbH}_3}^0 = +67$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{BiH}_3}^0 = +147$ кДж/моль. Газообразные гидриды SbH₃ и BiH₃ очень ядовиты (!), хотя и уступают в этом отношении арсину AsH₃.

Поскольку гидриды p-элементов VA-группы образуются попутно во время растворения в соляной кислоте активных металлов (например, цинка), загрязненных As, Sb или Bi:

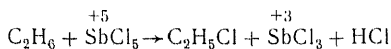


этот процесс при несоблюдении мер предосторожности может привести к несчастным случаям!

Галиды p-металлов VA-группы образуются непосредственно соединением компонентов: порошок сурьмы воспламеняется в газообразном хлоре:

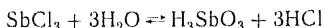


Пентахлорид сурьмы используется в органическом синтезе при хлорировании органических соединений; при этом сурьма понижает свою степень окисления:



Со фтором образуются пентафториды SbF_5 и BiF_5 .

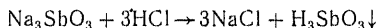
SbCl_3 — амфотерное соединение, которое может рассматриваться как соль сурьмы в степени окисления +3, но при гидролизе образует ортосурьмянистую кислоту H_3SbO_3 :



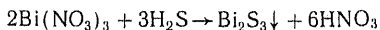
Гидролиз SbCl_3 — процесс обратимый, и осадок вновь переходит в раствор при увеличении концентрации HCl .

BiCl_3 — соль висмута (+3) и в водных растворах сильно гидролизуется.

Оксиды *p*-металлов VA-группы получают непосредственно при нагревании. Обычно *p*-металлы VA-группы образуют оксиды с окислительным числом +3, но существуют и высшие оксиды — Sb_2O_5 и Bi_2O_5 ; они дают соответствующие кислоты, соли которых являются сильными окислителями — KSbO_3 , Sb_2O_3 и Bi_2O_3 также образуют соли. Bi_2O_3 со щелочами не реагирует и его оксид можно считать основным, в то время как Sb_2O_3 дает соли типа Na_3SbO_3 , которые при действии кислот выделяют гидроксид $\text{Sb}(\text{OH})_3$:

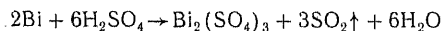


Сульфиды *p*-металлов V группы устойчивы (природные соединения) и соответствуют степени окисления +3. Обычно получают по реакции

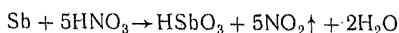


Аналогично реагирует сурьма — любые растворимые соли сурьмы в результате аналогичной реакции также переходят в ее сульфиды.

Взаимодействие с кислотами, водой и щелочами. Вода не взаимодействует с сурьмой и висмутом при обычных температурах, но пары воды окисляют эти металлы при температурах плавления. Обладая положительными электродными потенциалами, сурьма и висмут не могут вытеснять ионы водорода и реагируют только с окисляющими кислотами:



Азотная кислота растворяет сурьму и висмут:



Степень окисления сурьмы (+3 или +5) зависит от условий (концентрация, температура).

13.5. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ СВОЙСТВА

Вещества, электрическая проводимость которых резко изменяется по величине и по характеру (*p*, *n*) в зависимости от условий,

представляют собой *полупроводники*. Применение таких веществ в современной технике обусловлено тем, что их свойства позволяют преобразовывать внешнюю информацию (изменение температуры, поглощение лучистой энергии и т. д.) в электрические сигналы, поддающиеся легкой обработке и фиксации. Сами по себе полупроводники позволяют осуществлять сложные радиотехнические схемы в миниатюрном исполнении, так как электрические свойства этих веществ можно изменять в широком диапазоне путем введения дозированных количеств тех или иных легирующих компонентов. Малогабаритность приборов, устойчивость их работы, широта выполняемых функций сделали полупроводниковые материалы необходимыми для приборов управления, связи и контроля в любых областях современной техники.

Диапазон мощностей передаваемой электрической энергии в полупроводниковых устройствах также очень велик — от исчезающе малых импульсов в системах радиосвязи до нескольких киловатт, например выпрямители на 500 и более ампер.

Механизм проводимости полупроводников определяется изменением связей между отдельными атомами в кристаллах под действием возбуждения: термического, оптического или возмущающих электрических полей.

Полупроводниковыми свойствами обладают кремний, германий, селен и ряд других простых веществ, а также химические соединения и интерметаллиды: PbS, GaAs, InSb и т. д. Такие вещества называются *собственными полупроводниками* в отличие от веществ, в которых явление полупроводимости зависит от введенных примесей, — *примесные полупроводники*.

Рассмотрим явление полупроводимости для простейшего случая элементарных собственных полупроводников, которыми являются первые четыре *p*-элемента IVA-группы: углерод (алмаз), кремний, германий и серое олово, кристаллизующееся по типу алмаза (табл. 13.12).

Таблица 13.12. Некоторые свойства кристаллов углерода, кремния, германия и олова.

Элемент	Радиус атома, нм	Энергия σ -связи, эВ	Размер ребра куба, нм
C	0,077	6,20	0,178
Si	0,117	3,23	0,271
Ge	0,122	2,80	0,283
α -Sn	0,140	2,00	—

Все эти вещества обладают различным электрическим сопротивлением и занимают в шкале сопротивлений (рис. 197) места, далекие друг от друга. Строение кристаллов этих веществ одинаковое, но в зависимости от радиусов атомов и величин энергии межатомной связи размеры кристаллических решеток различны. В табл. 13.12 показаны размеры ребра куба элементарной ячейки для решетки типа алмаза, радиусы атомов и энергии связи между

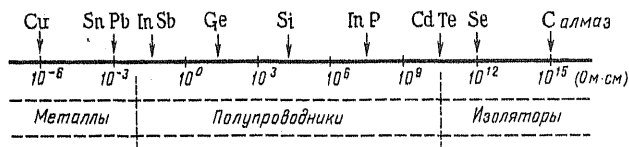


Рис. 197. Шкала удельных сопротивлений

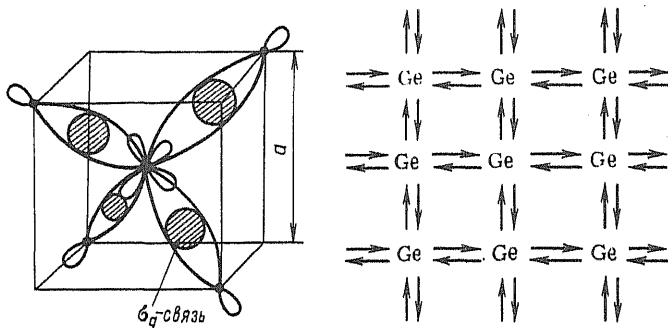


Рис. 198. Строение алмазоподобного кристалла и интерпретация его в плоскости

атомами в кристаллах этих веществ, а на рис. 198 показано объемное строение кристалла и интерпретация его в плоскости. (Свинец, как известно, не обладает алмазоподобной модификацией, а кристаллизуется как металл — гранецентрированная кубическая решетка.)

Собственная проводимость полупроводников. Как следует из рис. 198, все атомы объединены σ -связями из гибридизированных орбиталей, поэтому идеальный кристалл полупроводника не проводит электрический ток и является изолятором. Идеальным кристалл может быть только при 0 К, так как в этих условиях

исключено тепловое движение, создающее нарушения в кристаллической структуре. При любой другой температуре за счет флуктуаций в распределении теплового движения возможны разрывы, или возбуждения σ -связей между атомами.

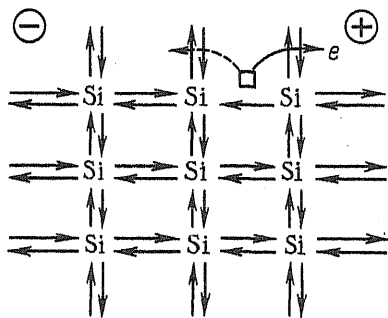
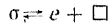


Рис. 199. Возникновение проводимости за счет возбуждения σ -связей в кристаллах

Энергии разрыва связей (табл. 13.12) для углерода, кремния, германия и даже олова весьма значительны, и вероятность разрыва достаточно мала, но возбуждение σ -связи требует значительно меньшего количества энергии, и вероятность этого события во много раз больше. Возбуждение σ -связи приводит к

освобождению одного электрона из пары, образующей σ -связь. В этом случае появляется электрон, обладающий подвижностью и способностью перемещаться в электрическом поле, и электронная «вакансия», или «дырка», в которую захватываются электроны из близко расположенных связей, что вызывает как бы перемещение этой «дырки» в направлении, противоположном движению электрона. Схематически это показано на рис. 199, а записать этот процесс можно в виде уравнения обратимой химической реакции:



(здесь \square — электронная вакансия, или «дырка»).

При каждой температуре в данном полупроводнике будет существовать определенное количество электронов и «дырок» (электронных вакансий) и сохранившихся σ -связей. Это соотношение концентраций можно передать уравнением константы равновесия:

$$K = \frac{[e][\square]}{[\sigma]} = f(T). \quad (13.1)$$

Зависимость константы равновесия от температуры (см. гл. VI) может быть записана уравнением

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (13.2)$$

где ΔH — энергетический эффект реакции, равный энергии возбуждения ($\Delta H > 0$); ΔS — изменение энтропии за счет разупорядочения системы (кристаллической решетки); T — абсолютная температура.

Энергия возбуждения может быть измерена экспериментально с высокой степенью точности (изменение электрической проводимости в зависимости от температуры).

Полагая концентрацию ненарушенных σ -связей ≈ 1 , а $[e] = [\square]$, можем произвести следующий расчет:

$$\ln [e][\square] = -\frac{\Delta E}{kT} + \frac{\Delta S}{k}, \quad (13.3)$$

где ΔE — энергия возбуждения; k — постоянная Больцмана. Отсюда количество носителей — электронов или дырок — можно определить следующим образом:

$$\ln [e] = -\frac{\Delta E}{2kT} + \frac{\Delta S}{2k} \quad (13.4)$$

или

$$[e] = e^{-\frac{\Delta E}{2kT} + \frac{\Delta S}{2k}}. \quad (13.5)$$

Общая собственная проводимость полупроводника

$$\sigma_0 = n_e q_e \omega_e + n_{\square} q_{\square} \omega_{\square}, \quad (13.6)$$

где q_e , q_{\square} — заряды электрона и «дырки», которые можно считать одинаковыми по величине, но обратными по знаку; ω_e , ω_{\square} — подвижности электронов и «дырок», сильно зависящие от кристал-

лической структуры и наличия в ней нарушений (примеси, вакансии, дислокации); n_e, n_{\square} — число носителей в 1 см^3 или концентрация электронов и «дырок» (13.5); σ_0 — общая электрическая проводимость; σ_0 суммируется из «электронной» проводимости за счет перемещения отрицательных зарядов σ_n и «дырочной» проводимости, которая эквивалентна перемещению положительных зарядов σ_p :

$$\sigma_0 = \sigma_n + \sigma_p. \quad (13.7)$$

Однако даже для проводимости собственных полупроводников

$$\sigma_n > \sigma_p, \quad (13.8)$$

так как подвижности электронов почти всегда больше, чем подвижности «дырок» (см. табл. 13.13). Наличие n - и p -проводимости хорошо регистрируется с применением эффекта Холла (см. гл. 10).

Подставляя известные значения в уравнение (13.5), можно получить зависимость удельной электрической проводимости полупроводника от температуры:

$$\sigma_0 = qe^{-\frac{\Delta E}{2kT} + \frac{\Delta S}{2k}} (\omega_e + \omega_{\square}) \quad (13.9)$$

или в логарифмической форме

$$\ln \sigma_0 = \ln q + \ln(\omega_e + \omega_{\square}) - \frac{\Delta E}{2kT} + \frac{\Delta S}{2k}, \quad \ln \sigma_0 = A - \frac{\Delta E}{2kT}, \quad (13.10)$$

где $A = \lg q + \ln(\omega_e + \omega_{\square})$.

Уравнение (13.10) показывает линейную связь между $\ln \sigma_0$ и обратной температурой $1/T$ (рис. 200), что всегда подтверждается экспериментально.

Величина ΔE — энергии возбуждения связи — определяет возможность использования данного кристалла в качестве полупроводника.

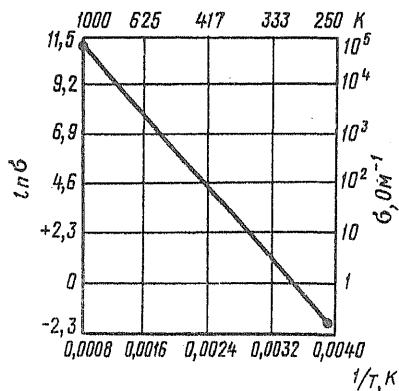


Рис. 200. Зависимость удельной электрической проводимости германия от температуры

Термин «ширина запрета» появился в зонной теории твердого тела, созданной на основе квантово-механических представлений о состоянии электронов в твердом теле (Бриллюэн). Согласно этой теории электроны распределяются по энергетическим зонам в зависимости от значения их энергии, но между зонами они в устойчивом состоянии находиться не могут (запрет). Различие между энергиями электронов в разных зонах и определяет «ширину запрета». Так, для кристаллов металла, всегда обладающих электронами проводимости, зоны электронов проводимости и электро-

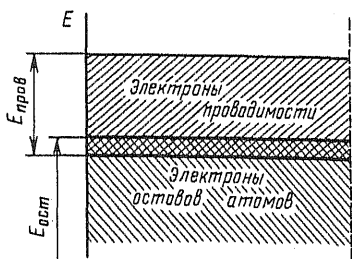


Рис. 201. Наложение зон для металлических кристаллов

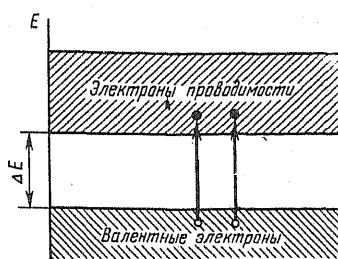


Рис. 202. «Ширина запрета» для кристаллов полупроводников и изоляторов

пов, находящихся у остовов атомов, составляющих решетку кристалла, налагаются друг на друга и запрета для перехода их из одной зоны в другую не существует (рис. 201). Для изоляторов и полупроводников существует «ширина запрета», так как энергия валентных электронов, образующих связи в кристалле, значительно ниже энергии электронов проводимости.

Переход «валентного» электрона в зону проводимости сопровождается образованием «дырки», как это показано на рис. 202. Нетрудно видеть, что «ширина запрета» в квантово-механическом изложении вопроса совпадает с энергией возбуждения связи между атомами в кристалле.

Понятия «изолятор» и «полупроводник» определяются только величиной энергии возбуждения или «шириной запрета». Таким образом, если $\Delta E \rightarrow \infty$, то по уравнению (13.10)

$$\ln \sigma_0 \rightarrow -\infty, \text{ а } \sigma_0 \rightarrow 0.$$

Возвращаясь к табл. 13.7, можно сделать вывод, что кристаллы алмаза следует отнести к изоляторам, кристаллы кремния и германия — к полупроводникам, а кристаллы олова практически металличны, так как «ширина запрета» для них очень мала, что и было отражено на рис. 197 — шкала сопротивлений. Однако при сильных возбуждениях от частиц высоких энергий кристаллы алмаза могут получить свойства полупроводников.

В табл. 13.13 приведены основные свойства элементарных полупроводников.

Таблица 13.13. Основные свойства элементарных полупроводников

Свойство	Элемент		
	Si	Ge	Te
Собственная концентрация носителей, см ⁻³	10 ¹⁰	2 · 10 ¹³	10 ¹⁶
Собственная проводимость, Ом ⁻¹ · см ⁻¹	3 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻²	10
Энергия ширины запрета, эВ	1,12	0,72	0,36
Подвижность, см ² · В ⁻¹ · с ⁻¹ :			
электронов	1400	3900	1700
дырок	500	1900	1200
Диэлектрическая проницаемость	12,5	16	25

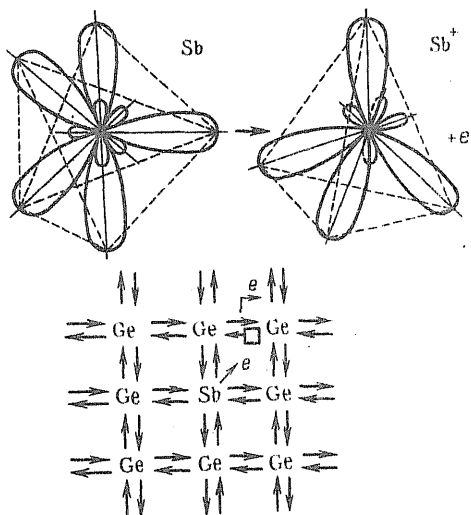


Рис. 203. Влияние «донорных» примесей на проводимость

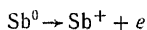
Влияние примесей на проводимость полупроводников. Внедрение в кристалл полупроводника атома примеси вызывает изменение его электрических свойств. Это изменение электрических свойств вызвано нарушением химических связей между атомами матрицы (Si, Ge) и атомом примесей.

Если у атомов примеси число электронов на внешнем уровне больше, чем у атома матрицы, то состояние примесного атома в кристалле устойчиво в том случае, если он обратится в положительный ион, отдав лишний электрон в состояние электронов проводимости — *донор*.

В этом случае электрическая проводимость за счет электронов будет доминировать над «дырочной» проводимостью:

$$\sigma_n > \sigma_p. \quad (13.11)$$

Схематически влияние атома p -элемента V группы (As, Sb) периодической системы элементов представлено на рис. 203. Атом p -элемента V группы может иметь 5 гибридных орбиталей, из которых только четыре он может затратить на замыкание связей с окружающими его атомами матрицы (Si, Ge), а пятая орбиталь легко возбуждается с отделением электрона:



Sb в кристаллах Ge или Si является донором.

Если у атома примеси число электронов на внешнем уровне меньше, чем у атома матрицы, то его состояние в решетке устойчиво в виде отрицательного иона, в который он обращается, захватывая электроны проводимости, — акцептор.

В этом случае «дырочная» электрическая проводимость доминирует:

$$\sigma_p > \sigma_n. \quad (13.12)$$

Образование отрицательного иона возможно и у металлических элементов (Ga, In), так как оно вызвано стремлением к наиболее устойчивой форме тетраэдрического кристалла.

Схематическое влияние p -металла III группы периодической системы на проводимость полупроводника (Ge) показано на рис. 204. Захватывая электроны из σ -связи Ge—Ge, атом Ga обращается

в отрицательный ион, создавая этим самым электронную вакансию, или «дырку». Таким образом, создается примесная проводимость полупроводников, очень сильно изменяющая их электрические свойства. Подбор донорных и акцепторных примесей показан в табл. 13.14, где приведена часть периодической системы Д. И. Менделеева, из которой исключены *d*- и *f*-металлы, электронное строение которых является особым (гл. 12).

Вводя в один и тот же кристалл полупроводника примеси различного характера, можно, изменяя характер проводимости, создавать различные электронные схемы (диоды, триоды, тетроды и т. д.). Влияние примесей на электрические свойства полупроводников и объясняет те высокие требования, которые предъявляются к чистоте полупроводниковых материалов и к их кристаллической структуре, которая должна обладать наименьшей концентрацией несовершенств (дислокации, вакансии).

Методы получения полупроводниковых материалов. Исходными материалами для получения чистого кремния и германия являются тетрагидриды, полученные из технических продуктов и про-

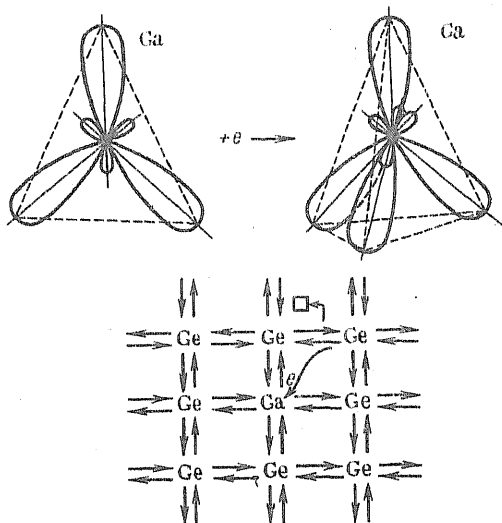


Рис. 204. Влияние «акцепторных» примесей на проводимость

Таблица 13.14. Характер примесей

Группы						
I	II	III	IV	V	VI	VII
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	Ac

← акцепторы
→ доноры

шедшие очистку вакуумной разгонкой и фракционированием. Из тетрахлоридов SiCl_4 и GeCl_4 , представляющих собой жидкости, выделяют снова элементарный Si и Ge, которые подвергают вакуумной плавке для удаления примесей и превращают в монокристаллы.

Получение монокристаллов уже освобождает вещества от примесей, которые остаются в жидкой фазе, понижая ее температуру плавления. Монокристаллы получают по методу Чохральского наращиванием из расплава на внесенную туда затравку — монокристалл — и постепенным вытягиванием стержня монокристалла. Схема этого процесса приведена на рис. 205. Однако полученный монокристалл может содержать некоторое количество примесей в состоянии твердого раствора.

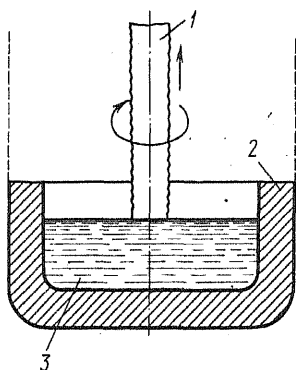


Рис. 205. Вытягивание монокристалла кремния (германия) по методу Чохральского:

1 — вращающийся и движущийся поступательно монокристалл; 2 — печь; 3 — расплав

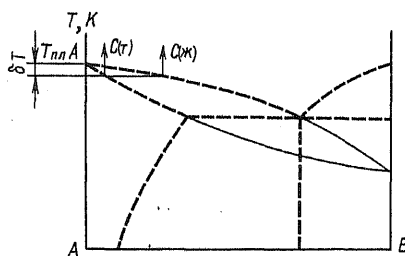


Рис. 206. Распределение растворенных примесей при кристаллизации твердых растворов между твердой (C_t) и жидкой фазами ($C_ж$)

В диаграммах плавкости твердых растворов ограниченной и неограниченной растворимости (рис. 206) устанавливается определенное соотношение между концентрациями жидкого и твердого растворов в процессе кристаллизации:

$$C(t) \rightleftharpoons C(ж) \quad (13.13)$$

При температурах, близких к температуре плавления чистого компонента, это соотношение показывает, что жидкий раствор содержит значительно больше примесей, чем твердый:

$$C(ж) \gg C(t)$$

На этом основан принцип *зонной плавки*, которая осуществляется следующим образом: в монокристалле создается с помощью интенсивных источников энергии (электронный луч или луч лазера в вакууме) узкая расплавленная зона, медленно движущаяся по

монокристаллу. Примеси из твердой фазы уходят в жидкость, которая является как бы коллектором для них и при своем перемещении жидкая фаза освобождает от примесей один конец монокристалла, обогащая им другой. Схема проведения зонной плавки показана на рис. 207, причем безразлично, что движется — источник энергии или сам монокристалл. Зонная плавка, проведенная несколько раз (в одном и том же направлении), позволяет получить материал очень высокой чистоты, содержащий не более 10^7 атомов примеси в 1 см^3 , что составляет $10^{-8}—10^{-10}\%$ (мас.) от основного материала.

Очистка и получение других полупроводниковых материалов ведется примерно такими же методами.

Сложные полупроводники (неорганические). Ряд неорганических соединений: оксиды, сульфиды, нитриды, карбиды и др. — обладают полупроводниковыми свойствами. Большинство таких соединений обладает кристаллической решеткой типа алмаза или сфалерита (ZnS), но возможны и другие кристаллические структуры.

Большинство соединений полупроводникового типа обладает значительной шириной области гомогенности, и преобладание вакансий по неметаллу делает их n -полупроводниками, а преобладание вакансий по металлическим атомам приводит к образованию полупроводников p -типа. Точные стехиометрические соотношения компонентов дают минимальное значение электрической проводимости. На рис. 208 схематически показано изменение электропроводности ZnS в зависимости от наличия тех или иных вакансий.

Полупроводники, кристаллизующиеся по типу алмаза или сфалерита с координационным числом 4, образуются из двух элементов, атомы которых обладают в сумме восемью электронами на внешнем уровне: $A^{IV}B^{IV}$, $A^{III}B^V$ или $A^{II}B^{VI}$. Например, карбид кремния SiC относится к типу $A^{IV}B^{IV}$, а фосфид галлия GaP дает тип $A^{III}B^V$, в то время как ZnS будет соответствовать типу $A^{II}B^{VI}$. Однако многие полупроводниковые соединения в эти схемы не укладываются, так как кристаллизуются в более сложной системе.

Меняя состав в пределах ширины области гомогенности или вводя примеси в сложные полупроводники, мы получаем очень

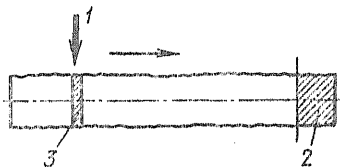


Рис. 207. Схема зонной плавки: 1 — источник энергии; 2 — загрязненный конец монокристалла (отрезается); 3 — жидкая зона

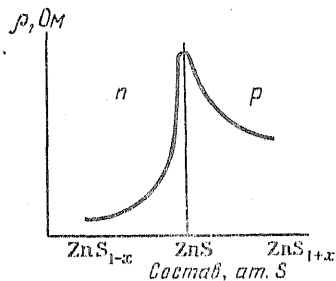


Рис. 208. Зависимость удельного электрического сопротивления от состава ZnS

широкий диапазон свойств, который может удовлетворять запросы современной электроники.

Некоторые свойства сложных полупроводников приведены в табл. 13.15.

Таблица 13.15. Основные характеристики некоторых сложных полупроводников

Свойство	Вещество						
	SiC	GaAs	InP	AlSb	ZnS	PbS	Cu ₂ O
Энергия запрещенной зоны, эВ	2,86	1,35	1,29	1,6	3,6	0,37	1,56
Подвижность, см ² · В ⁻¹ · с ⁻¹ :							
электронов	100	5000	4600	50	—	800	—
дырок	20	400	150	15	—	500	80
Диэлектрическая проницаемость	7	11	14	—	—	17,9	8,8

Состав, а следовательно, и свойства полупроводников чрезвычайно сильно зависят от технологии их получения и очистки. Для устойчивых соединений можно применять методы получения и очистки, аналогичные уже рассмотренным для элементарных полупроводников. Кроме того, применяется метод осаждения из газовой фазы путем реакций в потоке инертного газа (Ar, He) или в вакууме. В последнее время начинают применять синтез таких полупроводников из металлорганических соединений.

Физика и химия полупроводниковых веществ в последнее время чрезвычайно быстро развиваются и превратились в новую область науки. Подробно с этими интересными вопросами можно ознакомиться в специальной литературе.

Вопросы и задачи

1. Может ли нитрид бора обладать полупроводниковыми свойствами?
2. Как можно представить с помощью тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ строение натриевой соли дикремниевой кислоты $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$?
3. При увеличении разности отрицательностей у элементов, образующих бинарные полупроводниковые соединения, ширина запрещенной зоны также увеличивается. Постройте график по данным табл. 2.13 и 13.15.

Глава четырнадцатая ЭЛЕМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

14.1. ВВЕДЕНИЕ*

Органическая химия — это химия соединений углерода. Благодаря громадному многообразию органических соединений (число их превышает два миллиона) органическую химию рассматривают как обособленную область химии, тесно соприкасающуюся, с одной стороны, с неорганической химией (CO_2 , CO , карбонаты, карбиды), а с другой — с биохимией. Органическая химия давно перестала быть собранием отдельных фактов, которые приходилось заучивать, прежде чем появлялась возможность установить между ними связи.

Теория химического строения, созданная А. М. Бутлеровым (1860) и развитая его учениками В. В. Марковниковым, А. М. Зайцевым и др., способствовала оформлению органической химии как науки. Эта теория основана на таких представлениях, как пространственное расположение атомов в молекуле, взаимное влияние атомов, зависящее от их расположения, изомерия и элементы стереохимии. Это нашло подтверждение и уточнение в современной теории строения атома и теории химической связи, одинаково необходимой как в неорганической, так и в органической химии.

Новейшие методы научного исследования (электронный парамагнитный резонанс — ЭПР, ядерно-магнитный резонанс — ЯМР, спектры инфракрасной области — ИКС и т. д.) позволили накопить данные по строению большого числа молекул органических соединений и сопоставить их с результатами квантово-механических расчетов, что дало вполне удовлетворительную сходимость.

Многообразие органических соединений и их многочисленность объясняются особенностями строения атома углерода. Углерод расположен в середине второго периода системы Д. И. Менделеева. Его атомы в возбужденном состоянии (s^1p^3) обладают различными формами гибридизации (sp^3 , sp^2 , sp), способными переходить друг в друга в зависимости от условий. Кроме того, атом углерода, реагируя с атомами с различной электроотрицательностью или с группами атомов, может во вновь образованных молекулах органических соединений являться центром положительного или отрицательного заряда, образуя таким образом ковалентно-полярные связи с различной поляризацией. Направленность

* Материал этой главы не может рассматриваться как пособие для изучения органической химии в силу своей краткости и конспективности. Он рассчитан на то, что читатель уже знает раздел органической химии из курса химии в средней школе. В этой главе изложены в сжатой форме некоторые вопросы органической химии, необходимые для рассмотрения следующей главы о полимерных материалах.

ковалентных связей определяет пространственное расположение атомов в молекулах органических веществ («строение». — А. М. Бутлеров), допуская варианты для одного и того же количества атомов углерода, — изомерия.

Элементарный состав органических соединений в последнее время значительно расширился (элементорганические соединения), но чаще всего в состав молекул органических веществ входят кроме углерода (обязательный компонент) атомы водорода, кислорода, азота, галогенов, реже атомы серы.

Основными соединениями в органической химии являются углеводороды, содержащие только два элемента: С и Н. Разнообразие углеводородов обусловлено различными формами гибридизации углеродных атомов и сочетанием их в пределах молекулы одного и того же соединения.

14.2. ВОЗБУЖДЕНИЕ И ГИБРИДИЗАЦИЯ ОРБИТАЛЕЙ АТОМА УГЛЕРОДА. СТРОЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Углерод (С) начинает IVA-группу периодической системы Д. И. Менделеева; его электронная формула $1s^2 2s^2 2p^2$; он является *p*-элементом.

В отличие от своих электронных аналогов (Si, Ge, Sn, Pb) (см. гл. 13) атом углерода способен на три устойчивые формы гибридизации своих возбужденных атомных орбиталей.

Полная гибридизация $2s^1 2p^3 \rightarrow 2q^4$. Атом углерода, образуя четыре гибридные орбитали, располагает их под углом $109^\circ 28'$ (углы пересекающихся диагоналей куба). Если все орбитали одного атома углерода перекрываются только орбиталями других атомов углерода, то возникает кристаллическая решетка алмаза, которую мы можем рассматривать как полимер углерода (С)_n. Структура кристалла алмаза обсуждалась неоднократно.

Если все орбитали атома углерода образуют σ -связи с атомами водорода, то получается молекула простейшего углеводорода — метана CH_4 , в которой сохраняются валентные углы и расстояния между атомами, характерные для атома углерода в алмазе (рис. 209).

Если не все орбитали атома углерода образуют σ -связи с водородом, а часть из них затрачивается на σ -связи с атомами углерода, создавая углеродные цепи, то возникает огромное число углеводородов, характеризующихся тем, что на соединение между соседними атомами углерода затрачивается только одна σ -связь. Располагая все эти углеводороды по возрастаю-

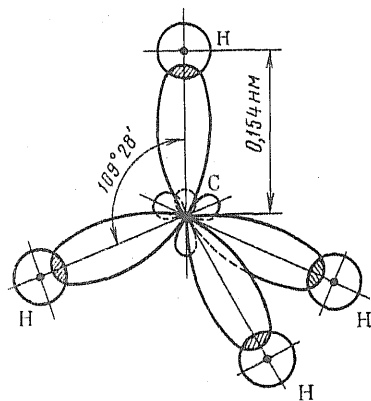


Рис. 209. Строение молекулы метана CH_4

шему числу атомов углерода n , входящих в состав одной молекулы, получим так называемый гомологический ряд предельных или насыщенных углеводородов, отвечающий формуле C_nH_{2n+2} . Каждый последующий член гомологического ряда отличается от предыдущего на группу атомов CH_2 . Образование гомологических рядов распространяется не только на углеводороды, но и на все их производные.

Схемы строения молекул первых представителей предельного ряда — алканов — приведены на рис. 209 и 210.

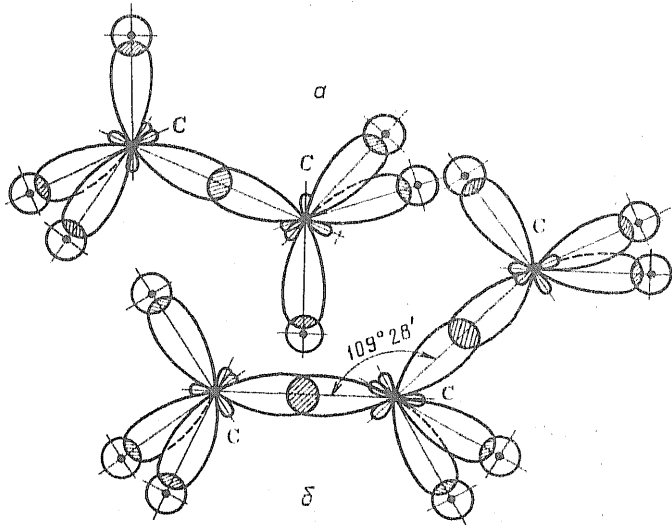
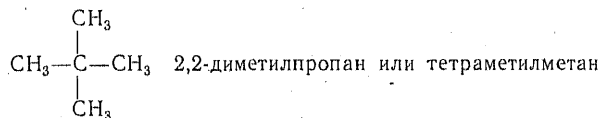
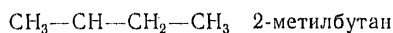
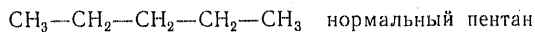


Рис. 210. Первые представители ряда метана:
а — этан C_2H_6 ; б — пропан C_3H_8

При значении $n \geq 4$ число углеводородов резко увеличивается, так как при одном и том же числе углеродных атомов они могут иметь различное пространственное строение — изомерия. Так, например, для $n=5$ число изомеров равно 3:



Для углеводородов состава $C_{13}H_{28}$ число возможных изомеров равно 802.

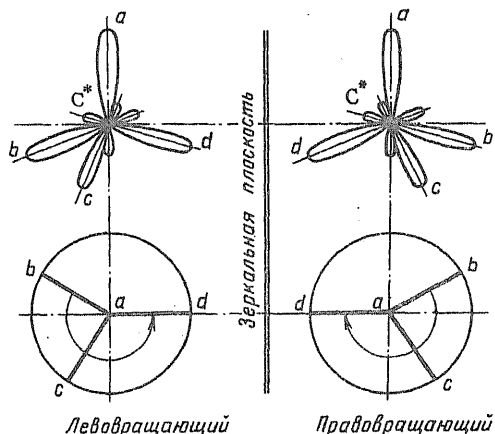


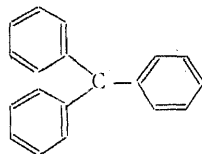
Рис. 211. Схема оптических изомеров

ния в пространстве радикалов или групп, связанных с оптически активным атомом углерода. Изомеры, вращающие плоскость поляризации влево и вправо, представляют собой как бы зеркальное отображение структур (рис. 211).

Оптически активные изомеры при синтезе того или иного соединения получают практически одновременно и в равных количествах. В результате мы получаем вещество, не дающее вращения плоскости поляризации, — рацемическую смесь. Разделение оптических изомеров очень затруднено тем, что все остальные физические свойства у них совпадают. Небольшая полярность связи С—Н ($0,132 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) и высокая степень симметрии связей в молекулах предельных углеводородов делают их практически неполярными.

При неполном насыщении связей атома углерода образуются радикалы: метил CH_3 , метилен CH_2 , метин CH ; которые входят в состав более сложных молекул и насыщают свои связи.

Радикалы обладают неспаренными электронами (регистрируются ЭПР), химически очень активны и в свободном виде длительно не существуют (микросекунды). Усложнение состава радикалов в ряде случаев увеличивает их устойчивость, и некоторые из них могут быть выделены в свободном виде:



трифенилметил

Неполная гибридизация $2s^1 2p^3 \rightarrow 2q^3 2p^1$. В этом случае атом углерода образует три гибридные орбитали, лежащие в плоскости

Органические соединения, содержащие атом углерода, все орбитали которого соединены с различными радикалами замещающими водород, проявляют оптическую активность, вращая плоскость поляризации. Вращение плоскости поляризованного луча происходит или в левую (—), или в правую сторону (+) на одно и то же число градусов, что создает так называемую оптическую изомерию, зависящую от расположения

под углом 120° друг к другу, и p -орбиталь, перпендикулярную плоскости. Схема такой гибридизации орбиталей атома углерода представлена на рис. 212. В этой форме гибридизации атома углерод образует свою вторую аллотропическую форму — графит. Кристаллическая решетка графита рассмотрена выше (см. гл. 4).

Один атом углерода, обладая такой системой орбиталей, не может образовать устойчивую молекулу углеводорода, и поэтому два атома С соединяются между собой, замыкая σ - и π -связь и заполняя остальные σ -связи атомами водорода. Образуется молекула этилена C_2H_4 — простейшего непредельного водорода. Схема строения молекулы этилена показана на рис. 213.

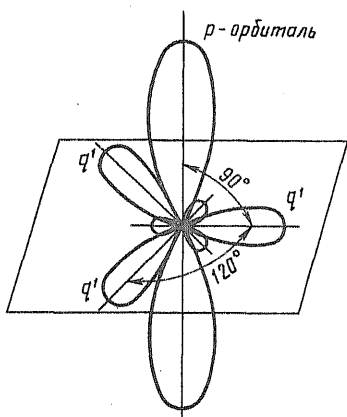


Рис. 212. Схема sp^2 -гибридизации атома углерода

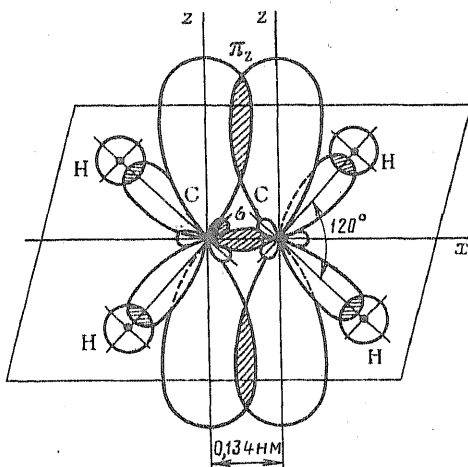
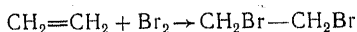


Рис. 213. Схема строения молекулы этилена C_2H_4

Этилен C_2H_4 начинает гомологический ряд, отвечающий общей формуле C_nH_{2n} . Наличие двойной связи ($\sigma + \pi$) между атомами углерода делает соединение атомов углерода между собой более прочным, но в то же время двойная связь может донасыщаться атомами водорода или других элементов, так как в этом случае π -связь переходит в σ -связь, что сопровождается выигрышем энергии. Наличие в цепи углеводорода двойной связи изменяет расстояние между атомами углерода (0,134 нм) и соответственно угол между связями (120°). На рис. 214 схематически представлена молекула пропилена с указанием углов и расстояний между атомами углерода.

Образование двойной связи ($\sigma + \pi$) в молекуле углеводорода вызывает перераспределение электронной плотности и сообщает соединению с двойной связью способность к реакциям присоединения. В результате такого взаимодействия π -связь переходит в две σ -связи, что сопровождается выигрышем энергии:



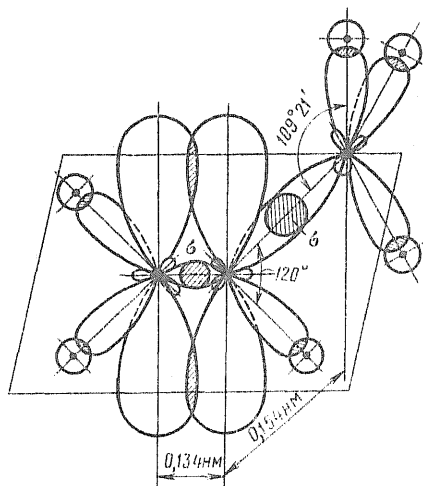
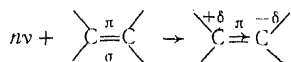


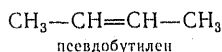
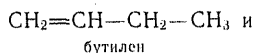
Рис. 214. Схема строения молекулы пропилена C_3H_6

Двойная связь ($\sigma + \pi$) сравнительно легко поляризуется за счет смещения электронов, образующих π -связь, к одному из атомов углерода:



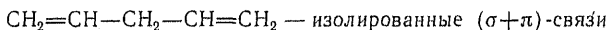
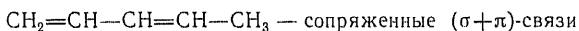
Наличие двойной связи в молекулах непредельных углеводородов расширяет возможность образования изомеров за счет:

а) различного расположения двойной связи в углеродной цепи:



б) стереоизомерии, возникающей в результате того, что π -связь симметрична относительно плоскости (гл. 3) и различное расположение замещающих групп относительно этой плоскости приводит к появлению *цис*- и *транс*-изомеров, что не наблюдается при осесимметричных σ -связях. Например, на рис. 215 приведены схемы строения молекул двух изомеров псевдобутилена: *цис*- и *транс*-псевдобутилены.

Образование двух или нескольких двойных связей ($\sigma + \pi$) в молекулах углеводородов сопровождается эффектом сопряжения двойных связей. *Сопряженными* называются две двойные связи, отделенные друг от друга только одной σ -связью. Система двойных связей может быть изолированной, если между ними находится более одной σ -связи. В качестве примера рассмотрим два изомера пентадиена (окончание *диен* означает наличие двух двойных связей):



В сопряженных двойных связях очень высока подвижность электронов, образующих π -связь, что приводит к появлению особых физических и химических свойств.

Зависимость физических свойств органических соединений от наличия сопряженных двойных связей — *статический эффект сопряжения* — проявляется в том, что перемещение электронов, обусловленное перестройкой π -связей при относительно легкой поляризуемости двойных связей, может сообщать органическим веществам с сильно развитой системой сопряженных связей полупроводниковые свойства.

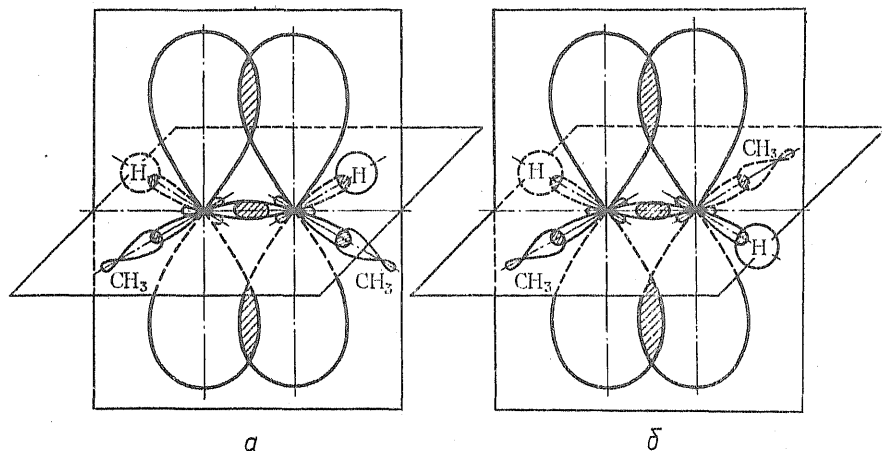
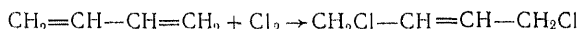


Рис. 215. Стереонизомерия соединений с двойной связью:
а — *цис*-псевдобутилен; б — *транс*-псевдобутилен

Еще большее влияние оказывает наличие сопряженных двойных связей на химическое взаимодействие углеводородов — *динамический эффект сопряжения*. Это влияние рассмотрим на примере типичной для непредельных углеводородов реакции присоединения галогенов к атомам углерода по месту двойной связи бутадиена, обладающего сопряженными двойными связями:



Перемещение ($\sigma + \pi$)-связи в центральную часть молекулы происходит за счет изменения строения орбиталей крайних атомов углерода (q^4 -гибридизация). Схематично перестройка связей в этой химической реакции показана на рис. 216.

Таким образом, двойные ($\sigma + \pi$)-связи, полученные в результате неполной $q^3 p^1$ -гибридизации атома углерода, в значительной степени усложнили представление о химических связях в молекулах углеводородов.

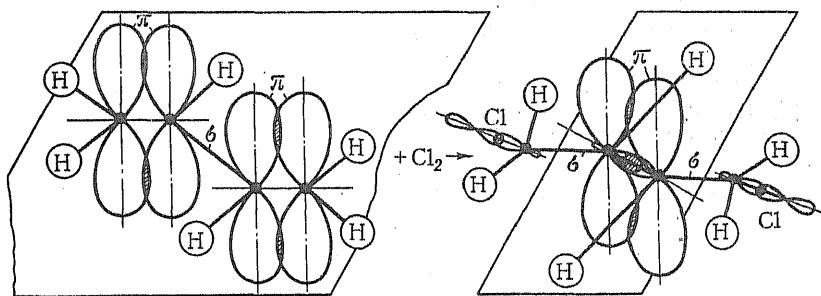


Рис. 216. Перестройка сопряженных двойных связей

Вторая неполная форма гибридизации $2s^1 2p^3 \rightarrow 2q^2 2p^2$. Эта форма гибридизации орбиталей углеродного атома, изображенная на рис. 217, сохраняет две p -орбитали, расположенные под прямым углом, и получает две гибридные орбитали, расположенные по одной оси, перпендикулярной плоскости, образованной p -орбиталями. Таким образом, атом углерода в этом состоянии вновь описывается системой прямоугольных координат. Этой форме гибридизации атомных орбиталей атома С соответствует третья аллотропическая модификация углерода — карбин, представляющая собой нитевидные кристаллы (рис. 218).

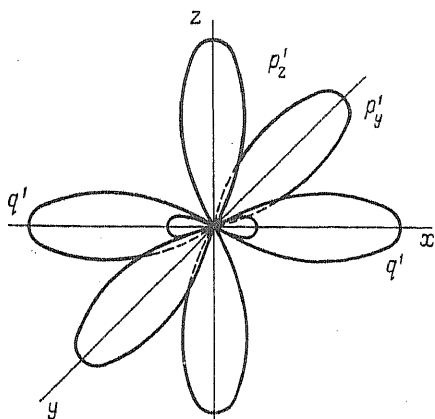


Рис. 217. Схема $q^2 p^2$ -гибридизации атома углерода

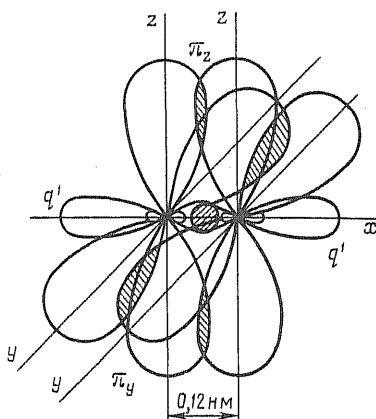


Рис. 218. Схема строения нитевидных кристаллов карбина

При перекрытии свободных гибридных орбиталей с орбиталями атомов водорода образуется неопределенный углеводород — ацетилен C_2H_2 , обладающий тройной связью между атомами углерода и открывающий гомологический ряд с общей формулой $C_n H_{2n-2}$.

При образовании тройной связи между углеродными атомами — $(\sigma + 2\pi)$ -связи — в гомологическом ряду неопределенных углеводородов типа ацетилена увеличивается энергия связи и уменьшается расстояние между атомами С (0,12 нм).

Несмотря на усложнение характера взаимодействия между атомами углерода, тройная связь по своему строению ближе к линейной связи благодаря двум симметрично расположенным π -орбиталям и не вносит каких-либо новых условий для возникновения изомерии. Подвижность электронов π -связей меньше, чем при двойной связи.

Химические реакции присоединения переводят ее в двойную $(\sigma + \pi)$ -связь.

Классификация углеводородов и других органических соединений. За основу классификации всех органических соединений принимается классификация углеводородов, так как все остальные

органические соединения являются их производными и образуются путем замещения атомов водорода в их молекулах другими атомами или группами атомов, вносящими свои специфические свойства. Поэтому, классифицируя углеводороды по характерным признакам строения их молекул, мы одновременно классифицируем и все остальные органические соединения.

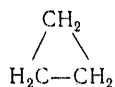
I. *Ациклические соединения.* К ациклическим относятся все органические соединения с незамкнутой, или открытой, цепью.

Соединения гомологического ряда метана C_nH_{2n+2} , построенные за счет σ -связей между атомами углерода, называются *насыщенными* или *предельными углеводородами* и их производными.

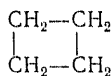
Все остальные гомологические ряды называются *ненасыщенными* или *непредельными* соединениями, так как у них цепь углеродных атомов может включать в себя кратные связи ($\sigma + \pi$; $\sigma + 2\pi$), причем число этих кратных связей может быть различным.

II. *Изоциклические соединения* имеют замкнутые углеродные цепи — циклы. Эту большую группу органических соединений обычно делят на две части, выделяя группу ароматических углеводородов и их производных, ввиду того что шестичленный цикл бензола обладает особым специфическим строением и большой устойчивостью:

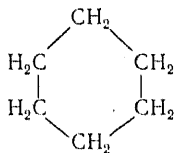
1. *Алициклические соединения* Насыщенные алициклические соединения, или циклопарафины, представляют собой замкнутые цепи, состоящие из углеродных атомов, соединенных между собой только σ -связью:



триметилен
(циклопропан)



тетраметилен
(циклобутан)

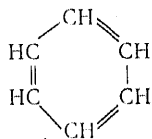


гексаметилен
(циклогексан)

По существу, эти соединения не являются полностью насыщенными и изомерны с рядом этилена, имея общую формулу C_nH_{2n} ; например: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ изомер циклогексана.

Ненасыщенные алициклические соединения могут иметь кратные связи в составе цикла или боковой цепи.

2. *Ароматические соединения*, родоначальником которых является бензол C_6H_6 , характеризуются наличием шестичленного кольца, содержащего три сопряженные двойные связи ($\sigma + \pi$):



или просто



Строение кольца бензола определяется формой гибридизации атомных орбиталей углеродного атома q^3p^1 и, несмотря на наличие

трех двойных связей, обладает очень высокой устойчивостью. Если в молекуле бензола нет замещающих водород атомов или функциональных групп, то все атомы углерода в кольце бензола равноценны и π -связи, возникающие за счет p -орбиталей гибридризированных соседних атомов, могут мигрировать между парами атомов, создавая общую молекулярную π -орбиталь. На рис. 219 схематически показано строение цикла бензола. При наличии замещенных атомов водорода и возникновении более полярных связей распределение электронов в атомах, находящихся в различных положениях от замещенного атома водорода, изменяется.

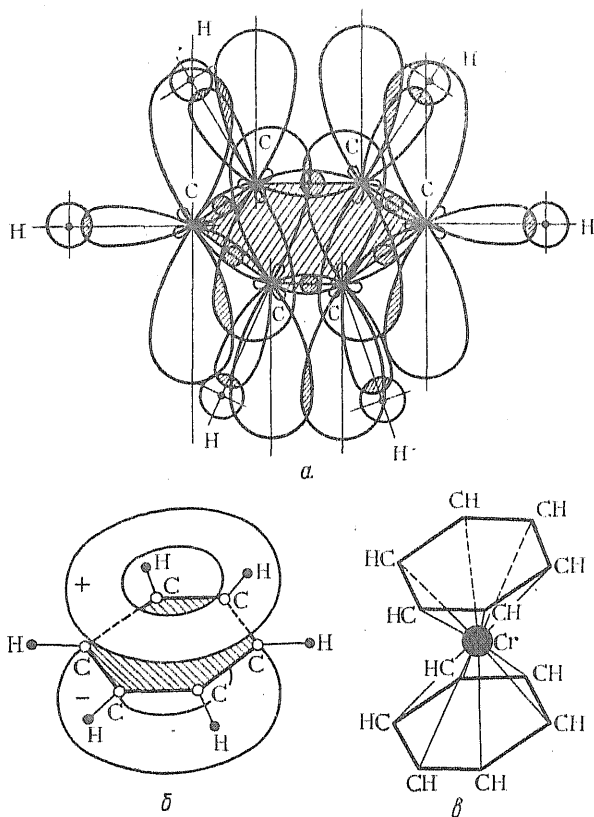
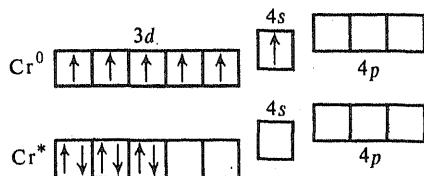


Рис. 219. Схема строения молекулы бензола C_6H_6 и дибензолхрома $(C_6H_6)_2Cr$:
 а — связи в кольце бензола; б — обобщенные π -связи; в — молекула дибензолхрома

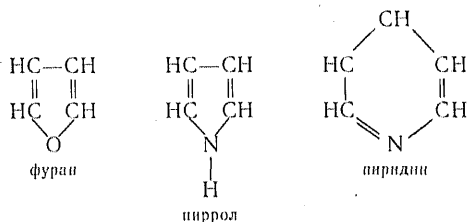
Наличие обобщенных π -связей в молекуле бензола дает возможность образования соединений с металлами типа «сэндвич». Например, атом хрома может за счет внутренней перестройки образовать шесть свободных орбиталей (гл. 12):



Эти свободные орбитали, взаимодействуя с π -связями C_6H_6 , образуют соединение дибензолхром $(C_6H_6)_2Cr$ (рис. 219, в). Железо может в свободном состоянии образовать пять свободных орбиталей, и для него известно соединение ферроцен, имеющее формулу $(C_5H_5)_2Fe$. Образующиеся химические связи в таких соединениях напоминают связи в карбонилах металлов $[Cr(CO)_6; Fe(CO)_5]$.

При замещении водородных атомов в кольце бензола более полярными группами (Cl, OH, NH_2 , NO_2) распределение электронов в атомах углерода, находящихся в различных положениях от замещенного атома (*мета*-, *орто*- и *пара*-положения), меняется и, по-видимому, симметрия обобщенных π -связей меняется также.

III. *Гетероциклические соединения.* К этому типу соединений относятся вещества, молекулы которых содержат циклы, построенные из атомов C и атомов других элементов (O, S, N и т. д.). Примером таких соединений могут быть:



Производные углеводородов и функциональные группы. Замена в молекуле углеводорода одного или нескольких атомов водорода на другие атомы или введение других атомов по месту кратных связей между атомами углерода резко изменяет свойства и характер органических соединений. Замыкание σ -связи между углеродом и другим атомом часто приводит к введению в состав органической молекулы целой группы атомов, обладающей специфическими химическими свойствами, — функциональной группы.

Так, например, если ввести в молекулу предельного углеводорода группу OH, то получается новое соединение — *спирт*, или *алкоголь*. Его можно рассматривать как соединение органического радикала с этой функциональной группой, вносящей в молекулу органического вещества новые свойства R—OH.

Так как радикалы сохраняются при химических реакциях, характерных для данной функциональной группы (образование алколюлятов, эфиров и т. д.), то все полученные соединения можно классифицировать, положив в основу те радикалы или остатки

молекул углеводородов, которые сохранились в составе молекулы данного органического соединения. Поэтому, например, спирты, или алкоголи, могут быть распределены по тем же гомологическим рядам, к которым относятся связанные с группой ОН радикалы.

Некоторые функциональные группы и их типические химические свойства будут рассмотрены в дальнейшем изложении.

14.3. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Введение атомов галогенов, кислорода, азота и других элементов в состав молекул органического вещества прежде всего вызывает перераспределение электронной плотности за счет образования полярных связей между атомами углерода и введенным атомом. Перераспределение электронной плотности между двумя атомами, входящими в состав молекулы, не может быть локализованным и влияет на распределение электронов во всей молекуле, изменяя ее свойства.

А. М. Бутлеров в своих работах по теории строения указывал на то, что химический характер (т. е. реакционная способность) атомов, входящих в молекулу, меняется в зависимости от того, с какими атомами они связаны в молекуле. Это изменение химического характера обуславливается главным образом взаимным влиянием непосредственно связанных атомов. Взаимное влияние атомов, не связанных непосредственно, проявляется значительно слабее.

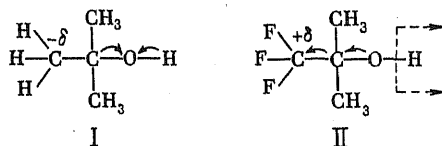
Современное состояние учения о химической связи и строении молекул позволяет рассмотреть вопросы взаимного влияния атомов в составе молекул органических веществ более подробно и конкретно. Если сопоставить между собой связи, образованные атомом углерода и атомами других элементов, обладающих различной электроотрицательностью ($\Delta\epsilon$), то можно оценить искажение электронного облака атома углерода, образовавшего связь (табл. 14.1). Следовательно, образуя ковалентно-полярные связи, атом углерода может или оттягивать на себя электроны ($\overset{-\delta}{\text{C}}-\overset{+\delta}{\text{H}}$), или ослаблять с ними связь, получая при этом некоторый положительный потенциал ($\overset{+\delta}{\text{C}}-\overset{-\delta}{\text{F}}$).

Таблица 14.1. Сопоставление электроотрицательностей атомов углерода и других элементов, образующих с ним связь

Связь	$\Delta\epsilon$		$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{Х}} - \epsilon_{\text{C}}$	Поляризация атома С	Связь С—Н принята за эталон
	атом в связи	углерод			
С—Н	2,2	2,55	—0,35	—	0
С—N	3,04	2,55	+0,49	+	+0,84
С—O	3,44	2,55	+0,89	+	+1,24
С—F	3,98	2,55	+1,43	+	+1,78
С—Cl	3,16	2,55	+0,61	+	+0,96
С—Br	2,96	2,55	+0,41	+	+0,76
С—I	2,66	2,55	+0,11	+	+0,46

Возбужденный таким образом атом углерода $C^{\delta+}$ будет, в свою очередь, оттягивать электроны у соседних атомов в соответствии с их электроотрицательностями. В этом и проявляется взаимное влияние атомов в молекуле, предсказанное А. М. Бутлеровым.

Рассмотрим это на примере триметилкарбинола (I) и его фторзамещенного соединения — трифтордиметилкарбинола (II):



Спиртовая группа OH соединения (I) никакими кислотными свойствами не обладает. Соединение (II) — сильная кислота, вытесняющая угольную кислоту из ее солей.

Изогнутыми стрелками показано направление смещения электронных облаков. Как видно, в случае трифтордиметилкарбинола в результате этого смещения атом водорода в спиртовой группе получает возможность диссоциации в водных растворах.

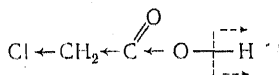
Таким образом, влияние атомов в молекуле друг на друга распространяется не только на атомы углерода, но и на другие, находящиеся в непосредственной или близкой связи.

Если атом углерода будет заимствовать электроны, оттянутые у него другими атомами, у своих соседей по гомологическому ряду, то чем больше будет отделять данный атом от возбужденного, тем слабее будет проявляться это влияние. Например, введение атома хлора в состав молекулы уксусной кислоты усиливает ее кислотные свойства и увеличивает степень и константу диссоциации, однако у ее гомологов это влияние будет значительно ослаблено:

	$K \cdot 10^4$
Cl—CH ₂ —COOH	14,0
Cl—CH ₂ —CH ₂ —COOH	0,85
Cl—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	0,20

При наличии сопряженных двойных связей эффект влияния почти полностью сохраняется за счет легко подвижных электронов π-связей.

Взаимное влияние или индукционный эффект может быть положительным или отрицательным. Если атом или группа атомов притягивает к себе электроны, как, например, в хлоруксусной кислоте, то такой индукционный эффект считают положительным:



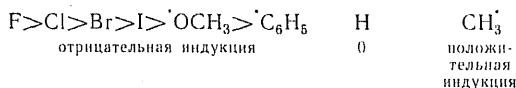
Если атом или группа атомов отталкивает электроны, понижая этим самым электронную плотность, то такой индукционный эффект считают отрицательным. Примером отрицательного индукционного эффекта может служить уменьшение полярности аминосоединений

по сравнению с аммиаком в зависимости от числа органических радикалов, входящих в состав аминогруппы:

Соединение . . .	NH ₃	(CH ₃)NH ₂	(CH ₃) ₂ NH
μ · 10 ⁻²⁹ , Кл · м . . .	0,4818	0,4323	0,3465

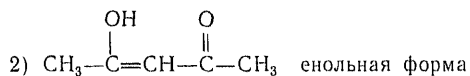
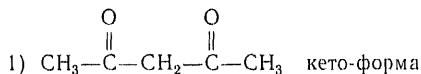
В частности, отсюда следует, что органические радикалы относятся к отрицательным индукторам.

Активность индуктора (положительного) может быть прослежена по табл. 14.1 и в соответствии с этим атомы и группы атомов можно расположить в ряд по индукционному воздействию:



(атом кислорода входит в органические соединения в составе различных групп и поэтому отдельно его не рассматривают). Перераспределение электронных плотностей связей в молекулах сложных органических соединений может привести к изменению самой системы связей, т. е. к изменению строения молекулы без изменения ее состава. Такая перестройка связей, которая в ряде случаев идет обратимо, приводит к своеобразному явлению изомерии — *таутомерии*.

Продукт конденсации ацетона CH₃—CO—CH₃ и уксусной кислоты CH₃COOH — ацетилацетон — соединение, способное существовать с двумя формами связей, переходящих одна в другую:



Обе формы представляют собой таутомеры, которые при химических взаимодействиях переходят друг в друга в зависимости от условий.

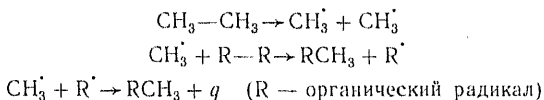
Различные формы химической связи в молекулах органических соединений, перераспределение электронной плотности в связи и наличие индуктивного взаимодействия между атомами и группами атомов предопределяют и различные формы химических реакций с участием органических веществ.

Химическая реакция начинается с момента разрыва или сильного возбуждения связей, существующих в молекулах реагирующих веществ, с тем чтобы образовать новые связи в молекулах продуктов реакции.

При разрыве связей в органических молекулах следует различать два типа процессов:

а) гомолитический — разрыв связей между двумя одинаковыми атомами с равномерно распределенной электронной плот-

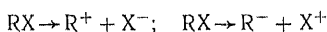
ностью. В этом случае возникают два радикала, которые в дальнейшем будут весьма активно вступать в реакции с другими радикалами или молекулами, стараясь объединить свои неспаренные электроны. Например:



Образование свободных радикалов с неспаренными электронами регистрируется методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В реакциях этого типа лимитирующая (наиболее медленно развивающаяся) стадия — процесс зарождения радикалов — и кинетика этих процессов зависят от концентрации активных радикалов (или от корня квадратного из концентрации инициатора, вызывающего этот процесс). Процессы по этому типу можно отнести к цепному механизму, но коэффициент размножения активных центров близок к единице. Гомолитические или радикальные процессы химических реакций обычно развиваются с малыми скоростями;

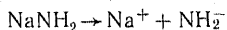
б) гетеролитический — разрыв связей между двумя различными атомами или группами атомов; он будет приводить к образованию ионов (карбанионов или ионов карбония) ввиду того, что электронная пара целиком отчуждается одной из частей молекулы при разрыве связи с неравномерно распределенной электронной плотностью:



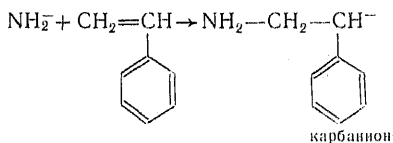
где R — органические радикалы; X — атомы или группы атомов, которые связаны с этими радикалами; R⁻ — карбанион; R⁺ — ион карбония.

Полученные ионы карбония и карбанионы чрезвычайно неустойчивы и активно реагируют с молекулами других органических соединений, выступая при этом как активные центры.

Примером развития реакции с участием анионов может служить реакция полимеризации стирола в среде жидкого аммиака в присутствии амида натрия:

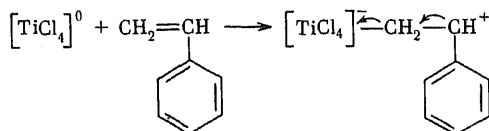


Двойная связь в молекуле стирола, поляризуясь, передает заряд иона NH₂⁻ атому углерода, связанному с фенолом (радикал бензола), и возникает карбанион следующего состава:



В данном случае амид натрия служит катализатором реакции полимеризации, так как регенерируется в конце процесса. Процесс полимеризации стирола может происходить и по катионному механизму в присутствии TiCl_4 и других хлоридов.

За счет понижения степени окисления TiCl_4^{+4} может переходить в ион $[\text{TiCl}_4]^{+3}$, который присоединяясь по месту двойной связи стирола, захватывает электрон и образует ион карбония:



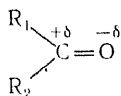
TiCl_4 регенерируется в конце процесса и может рассматриваться как катализатор. Кинетика ионной (катионной и анионной) полимеризации определяется концентрацией образовавшихся ионов (приближенно).

Приведенные примеры показывают, что различные вещества по отношению к органическим молекулам проявляют себя различно. В первом случае NH_2^- передавал органическому соединению электрон, образуя карбанион, а во втором случае $[\text{TiCl}_4]^0$ оттягивал на себя электрон атома углерода, образуя ион карбония.

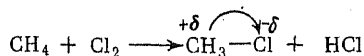
По этому признаку можно атомы и группы атомов, участвующих в химических реакциях и входящих в состав органических молекул, разделить на две группы:

1) *нуклеофильные* — выступают как доноры электронов и образуют карбанионы — Hal^- , OH^- , RON и соединения с легкополяризуемыми двойными связями. Вообще говоря, можно все эти вещества квалифицировать как восстановители, но с учетом их специфики по сравнению с восстановителями в неорганической химии;

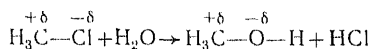
2) *электрофильные* — выступают как акцепторы электронов и приводят к образованию ионов карбония — галогены, галиды высоких степеней окисления (3,4), ионы H^+ , NH_4^+ , галогенопроизводные, соединения, содержащие карбонильную группу



Эти вещества мы можем рассматривать как окислители, но с той же оговоркой по сравнению с неорганическими реакциями. Отличие заключается в том, что «окисление» и «восстановление» в органической молекуле относятся к определенному атому углерода, вступившему во взаимодействие, а не ко всей молекуле целиком, хотя явление химической индукции несомненно скажется на свойствах остальных атомов. Так, например, реакцию металепсии, т. е. непосредственного соединения углеводорода с галогеном, можно квалифицировать как окисление углеродного атома:



Гидролиз CH_3Cl приводит к образованию спирта, в котором углерод тоже сохранит избыточный положительный потенциал:



Поэтому выражение «окисление атома углерода» при реакциях в молекулах углеводорода, приводящих к образованию спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот, не противоречит современной теории органических соединений.

Специфические формы химических реакций с учетом органических веществ можно классифицировать по различным признакам: по форме процесса: 1) реакции замещения, характерные для углеводородов предельного ряда, ароматических углеводородов и их производных; 2) реакции присоединения, характерные для ненасыщенных углеводородов и других соединений с кратными связями; 3) реакции элиминирования (отрыва), например дегидрирование, и т. д;

по механизму процесса: 1) нуклеофильные (анионные); 2) электрофильные (катионные).

По своему формально-кинетическому характеру (дифференциальные уравнения скорости) химические реакции с участием органических молекул подчиняются общим закономерностям (см. гл. 5).

14.4. ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

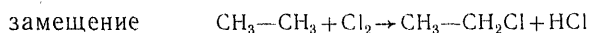
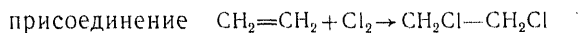
Атомы или группы атомов, введенные в состав различных органических молекул, придают им определенные химические свойства или функции, выражающиеся общими химическими реакциями, в которых эти органические молекулы могут принимать участие. Рассмотрим главные типы производных углеводородов и их химические свойства, появляющиеся после введения тех или иных функциональных групп.

Галогенопроизводные. Введение в молекулу органического соединения одного или нескольких атомов галогена приводит к резкому перераспределению электронов и образованию полярных связей. В результате возникновения связи $\text{C}-\text{Cl}$ молекула органического соединения становится полярной: $\overset{+\delta}{\text{C}}\text{H}_3-\overset{-\delta}{\text{Cl}}$ (где δ — часть заряда электрона).

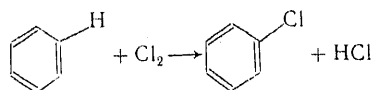
Так как электрические моменты связей суммируются векториально, то увеличение числа атомов галогена в составе органической молекулы, обладающей определенной симметрией, может приводить иногда к уменьшению общего момента. Ниже приведены электрические моменты CH_4 и его хлорпроизводных (в газообразном состоянии):

Молекула	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
$\mu \cdot 10^{-29}$, Кл·м	0	0,614	0,518	0,38	0

Получение галогенопроизводных осуществляется непосредственным взаимодействием или косвенным путем. Непосредственное взаимодействие происходит или по типу присоединения по месту кратных связей, или путем замещения водорода на атом галогена:



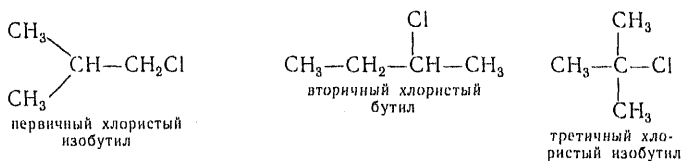
Ароматические углеводороды, обладающие очень устойчивым кольцом бензола, не присоединяют обычно атомы галогенов, а вступают в реакцию замещения:



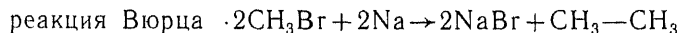
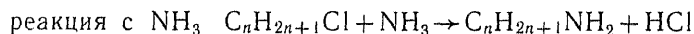
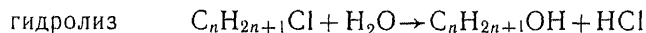
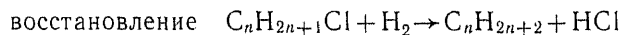
Атом хлора, введенный вместо водорода в молекулу бензола или другого ароматического соединения, вызывает изменение распределения электронной плотности облаков всех атомов углерода в бензольном кольце. Так, после введения атома хлора наибольшую реакционную способность получают атомы углерода, расположенные в *орто*- и *пара*-положении.

Наиболее реакционноспособной частью молекулы галогенозамещенного углеводорода будет атом углерода, соединенный с атомом галогена (за исключением F), так как энергия связи C—C составляет 415 кДж/моль, а энергия связей C—Cl, C—Br — соответственно 329 и 209 кДж/моль.

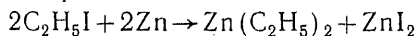
Галогенопроизводные имеют общие химические свойства, которые проявляются независимо от сложности органического радикала, соединенного с атомом галогена, но, конечно, с различной химической активностью. Не безразлично также положение атома галогена в составе молекулы органического вещества:



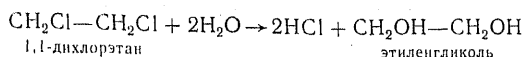
Из характерных реакций галогенопроизводных рассмотрим следующие процессы:



получение металлорганических соединений



Если в состав органической молекулы входят несколько атомов галогена, то для них характерны те же реакции, в которые они могут вступать сразу или постепенно:



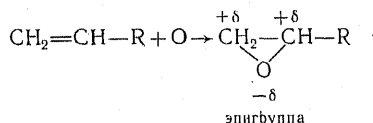
В отличие от хлористых, бромистых и иодистых производных фтористые галогенопроизводные отличаются большей устойчивостью, так как σ -связь C—F более устойчива, чем σ -связь C—Cl (C—F \sim 489 кДж/моль). Фторпроизводные этилена («фторопласт») отличаются высокой химической стойкостью и инертностью. «Фреоны» (CF₂Cl₂) находят применение как хладоносители в холодильной технике и как растворители.

Весьма ценными продуктами являются галогенопроизводные непредельного ряда. Наличие двойной связи ($\sigma + \pi$), легко поляризуемой, уравнивает в какой-то степени влияние электрофильного атома галогена, и соединения этого типа получают значительную химическую устойчивость. Примером галогенопроизводного непредельного ряда может служить хлорвинил* CH₂=CHCl — весьма устойчивое вещество, обладающее значительно пониженной активностью в характерных реакциях по сравнению с хлорпроизводными предельного ряда.

Однако увеличение углеродной цепи между атомом галогена и двойной связью (хлористый аллил CH₂=CH—CH₂Cl) повышает активность этих соединений, нарушая то распределение электронной плотности, которое возникло при соединении атома хлора с атомом углерода, образующим двойную связь.

Галогенопроизводные широко применяются в органическом синтезе, в том числе и при производстве полимеров.

Кислородсодержащие функциональные группы. Кислородсодержащие органические молекулы можно рассматривать как продукты окисления атома углерода в молекулах углеводородов, и в зависимости от степени окисления функциональные группы могут иметь различные строение и свойства. Примером такого взаимодействия может быть присоединение атома кислорода по месту двойной связи ($\sigma + \pi$) в молекулах этиленовых углеводородов:



При разрыве π -связи между двумя атомами углерода образовались две σ -связи с атомом кислорода. Соединения с эпигруппой весьма реакционноспособны и применяются в органическом синтезе (синтез эпоксидной смолы).

* Хлорвинил является исходным продуктом для получения полихлорвинила — хорошего изолятора, эластичного и химически устойчивого полимера.

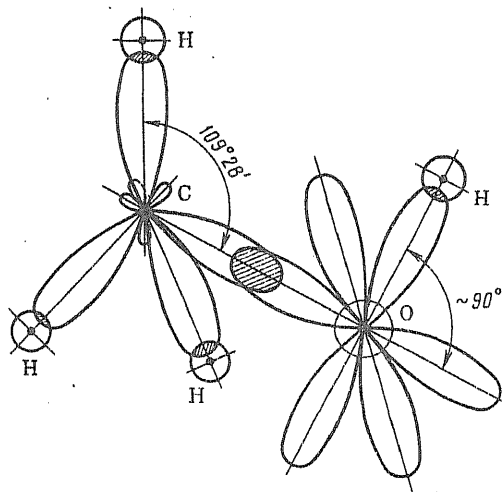
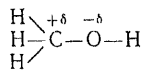
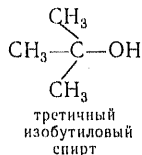
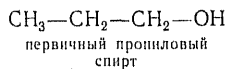


Рис. 20. Схема строения молекулы метанола

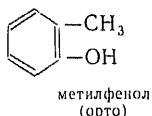
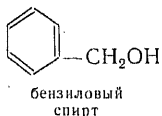


Алкоголи или спирты, так же как и галогенопроизводные, бывают первичные, вторичные и третичные в зависимости от расположения гидроксильной группы:



Введение кислородного атома в молекулу углеводорода обычно производят косвенным путем (гидролиз галидов и т. д.).

Фенолами называются соединения, в которых гидроксильная группа присоединена непосредственно к атому углерода, входящему в состав бензольного кольца. В этом случае полярность соединения увеличивается и гидроксильная группа способна в водных растворах давать ион H^+ и реагировать со щелочами, проявляя кислотные свойства. Среди ароматических соединений могут встречаться и спирты, и фенолы. Приведем два соединения, обладающих общей эмпирической формулой $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, т. е. являющихся изомерами:



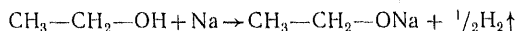
Алкоголи и фенолы R---OH . Окисление атома углерода в молекуле углеводорода, связанное с перестройкой σ -связи, приводит к появлению гидроксильной группы OH в составе органической молекулы. В результате этого появляется электрический момент молекулы, так как связи C---O и H---O полярны и образуют между собой угол, близкий к прямому, что дает результирующий электрический момент μ , отличный от нуля. Схематически строение молекулы метанола (метильный спирт) показано на рис. 220.

В этих соединениях гидроксильные группы имеют различные свойства. Гидроксильная группа, связанная с углеродом, входящим в кольцо бензола, изменяет распределение электронных облаков у атомов углерода, входящих в состав бензольного кольца, и активизирует атомы углерода, находящиеся по отношению к ней в *орто*- и *пара*-положении, так же как и атомы галогенов:

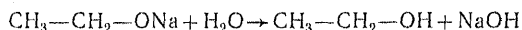


Химические свойства спиртов или алкоголей можно оценить, рассмотрев типичные для них реакции.

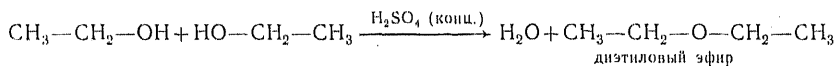
1. Образование алкоголятов с активными металлами (Li, Na, K, Ca, Al):



Алкоголяты — очень реакционноспособные вещества, подвергающиеся в воде гидролизу (практически необратимому):

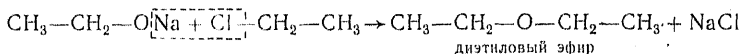


2. Образование простых и сложных эфиров. Простые эфиры образуются из молекул спиртов (одинаковых или разных) в присутствии водоотнимающих веществ — реакция этерификации:



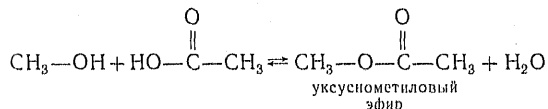
Реакция идет в присутствии серной кислоты (почему диэтиловый эфир называют иногда «серным эфиром»). Она проходит по стадиям, и можно выделить в качестве промежуточного соединения так называемую этилсерную кислоту: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—SO}_2\text{—OH}$.

Простые эфиры могут также быть получены взаимодействием галогенозамещенного и алкоголята:



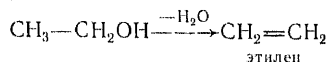
Данные реакции идут очень интенсивно и используются в органическом синтезе.

Сложные эфиры — результат взаимодействия спирта с кислотой. Реакция этерификации протекает обратимо и требует для смещения равновесия водоотнимающих веществ:



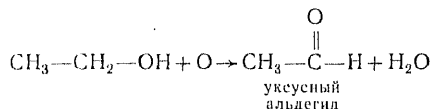
Спирты образуют сложные эфиры и с минеральными кислотами: триметилборат $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, ортоэтилсиликат $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{—CH}_3)_4$, при-

меняющиеся в машиностроении (ортоэтилсиликат применяется для получения точных отливок по восковым выплавляемым моделям). Дегидратация спиртов (отнятие у них молекул воды) приводит не только к получению простых эфиров, но и непредельных углеводов:

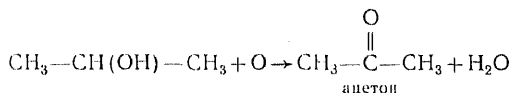


3. Окисление спиртов приводит к образованию альдегидов или кетонов (следующие функциональные группы).

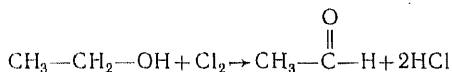
Первичные спирты при окислении дают альдегиды:



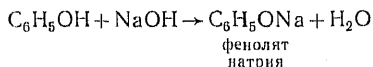
Вторичные спирты образуют кетоны:



Третичные спирты окисляются с трудом и при этом меняется число атомов углерода, входящих в молекулу. Окисление спиртов можно производить также галогенами:



Фенолы в отличие от спиртов образуют феноляты при взаимодействии со щелочами:



В водных растворах феноляты сильно гидролизованы. Несколько затруднены реакции образования простых и особенно сложных эфиров. Окисление фенолов очень затруднено и связано с разрушением бензольного кольца.

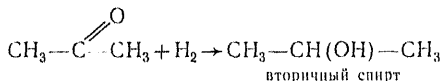
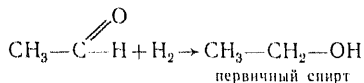
Альдегиды и кетоны $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ и $\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2$. Соединения этого

типа могут быть отнесены к следующей (второй) степени окисления углеродного атома в молекуле углеводорода. Между атомом углерода и атомом кислорода установилось две связи, из которых одна σ -, а другая π -связь. Схематически строение карбонильной группы представлено на рис. 221.

Карбонильная группа обладает реакционной способностью, особенно если она входит в молекулы альдегидов. Альдегиды и кетоны получают в результате окисления первичных и вторичных спиртов.

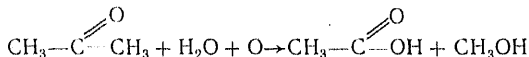
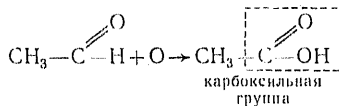
Химические свойства альдегидов, как наиболее реакционноспособных соединений этого типа, проявляются в следующих химических реакциях:

1. Восстановление переводит альдегиды в первичные, а кетоны во вторичные спирты:



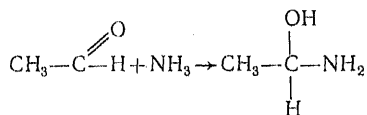
В основном в реакциях участвует атом углерода карбонильной группы; как правило, остальные части молекул (радикалы) не подвергаются изменению. При восстановлении кетонов возможно усложнение углеродной цепи в результате соединения радикалов с образованием двухатомных спиртов.

2. Окисление альдегидов и кетонов приводит к образованию карбоновых кислот, но окисление кетонов происходит с разрывом цепи:



Окисление альдегидов происходит значительно легче, чем кетонов.

3. Присоединение аммиака NH_3 происходит в реакциях с альдегидами:



При действии разбавленных кислот NH_3 из альдегидаммиаков переходит в соли аммония:

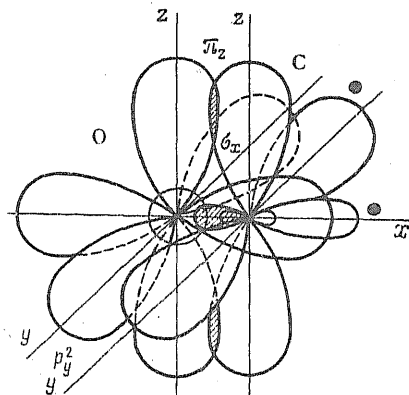
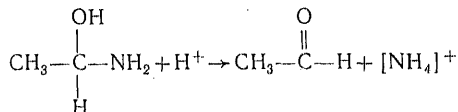
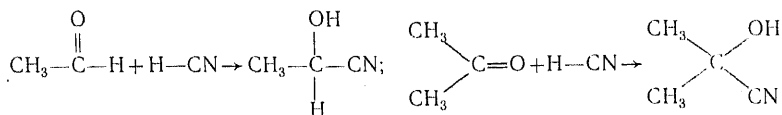
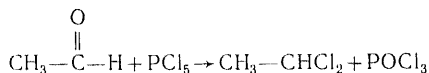


Рис. 221. Строение карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$; ($\sigma + \pi$)-связи

4. При взаимодействии синильной кислоты с альдегидами и кетонами образуются циангидрины — также весьма реакционно-способные органические соединения:

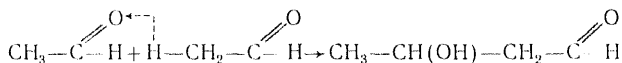


5. В реакции замещения галогенами

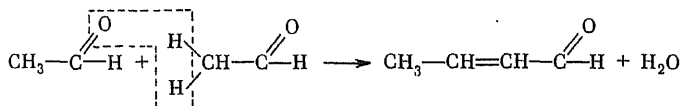


два атома галогена заменяют атом кислорода в карбонильной группе, существенно не изменяя конфигурацию электронного облака атома углерода.

6. Способность к реакциям полимеризации и поликонденсации объясняется особым строением карбонильной группы и особенно альдегидной группы, обладающей полярными связями (см. рис. 221). Полярность связи $\overset{+\delta}{\text{C}}=\overset{-\delta}{\text{O}}$ ориентирует другие полярные молекулы, в том числе и таких же альдегидов, и происходит перестройка связей, причем π -связь в карбонильной группе переходит в σ -связи. Структурно эти реакции полимеризации можно передать следующими уравнениями:



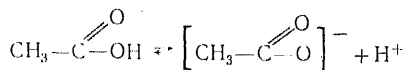
кетоновая конденсация:



Благодаря способности к реакциям конденсации и полимеризации альдегиды очень важны в технологии полимеров и пластических масс (фенолформальдегидные смолы и т. д.). Кетоны также способны на реакции конденсации, но в меньшей степени.

Карбоновые кислоты $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$. Введение еще одного атома

кислорода в состав карбонильной группы органической молекулы с образованием карбоксильной группы $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ еще в большей степени поляризует связи и создает возможность электролитической диссоциации в водных растворах:



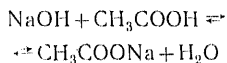
Степень диссоциации органических кислот зависит от развития цепи и сложности строения радикала. В ряду метана самой сильной кислотой является муравьиная кислота $\text{H}-\text{COOH}$, затем уксусная, а более высокомолекулярные являются весьма слабыми электролитами. Значительно увеличивает степень диссоциации введение атомов галогенов в состав радикала (см. с. 449). Влияние строения радикала и наличия замещенных атомов на константы диссоциации органических кислот показано в табл. 14.2.

Таблица 14.2. Константы диссоциации органических кислот при 25°C

Кислота	Формула	K
Муравьиная	HCOOH	$1,765 \cdot 10^{-4}$
Уксусная	CH_3COOH	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Пропионовая	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,46 \cdot 10^{-5}$
Ортохлорбензойная	$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClCOOH}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Метаклорбензойная	$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClCOOH}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$
Парахлорбензойная	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClCOOH}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$
Хлоруксусная	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Дихлоруксусная	$\text{CHCl}_2-\text{COOH}$	$3,32 \cdot 10^{-2}$
Трихлоруксусная	CCl_3-COOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$

Схематически строение муравьиной кислоты изображено на рис. 222.

Химические свойства органических кислот. 1. Реакция нейтрализации:



Соли органических кислот значительно подвержены гидролизу. Примером гидролиза солей органических кислот может служить мыло $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$, гидролизующееся в воде с образованием щелочной реакции ($\text{pH} > 7$).

2. Образование сложных эфиров (этерификация):

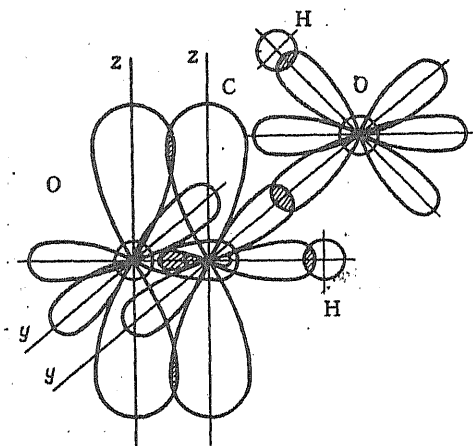
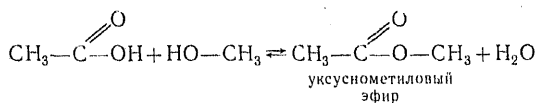
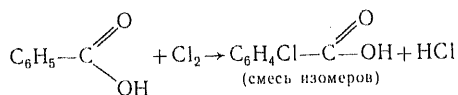
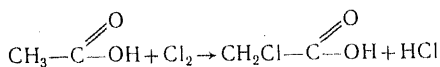


Рис. 222. Схема строения муравьиной кислоты HCOOH



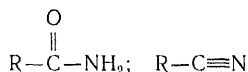
[реакция обратима, требуются водоотнимающие средства — H_2SO_4 (конц)]. Сложные эфиры, имея в составе карбонильную группу CO , также способны к реакциям полимеризации.

3. Реакции с галогенами приводят к образованию замещенных кислот:

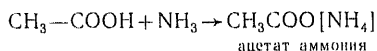


4. Восстановление карбоновых кислот приводит к образованию альдегидов соответствующих кислот.

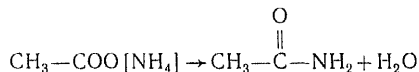
5. Образование амидов кислот и нитрилов:



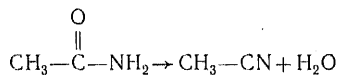
Взаимодействие карбоновых кислот с аммиаком приводит к образованию аммонийных комплексных солей:



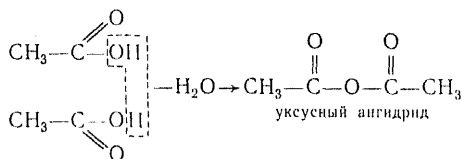
При нагревании аммонийных солей они могут переходить в амиды кислот:



Амиды кислот — очень реакционноспособные соединения, легко вступающие в реакции конденсации. Нагревание амидов кислот переводит их в нитрилы, т. е. производные синильной кислоты:



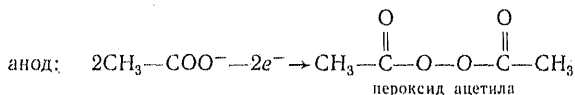
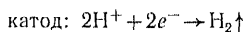
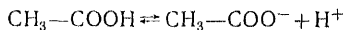
6. Образование ангидридов карбоновых кислот происходит в присутствии сильных водоотнимающих средств [P_2O_5 ; H_2SO_4 (конц) и т. д.]:



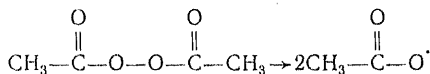
Ангидриды органических кислот весьма реакционноспособны и склонны к реакциям конденсации; они употребляются как отвердители для сшивания молекул олигомеров при окончательном отвердении пластмасс (например, фталевый ангидрид).

Следующая степень окисления атома углерода в составе органической молекулы приводит обычно к разрыву углеродной цепи, а для простейшего углеводорода CH_4 — к превращению его в CO_2 . Однако, как и в неорганической химии, возможными соединениями являются пероксиды.

Пероксиды органических соединений. Эти органические соединения можно получить при электролизе органических кислот:

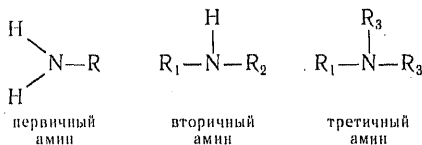


Органические пероксиды легко распадаются на радикалы:



Полученные радикалы являются активными центрами в цепных реакциях полимеризации непредельных углеводородов и используются для синтеза полимеров (полиэтилен, полистирол и т. д.).

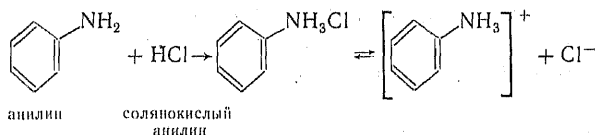
Азотсодержащие функциональные группы RNH_2 ; R—NO_2 ; R—O—NO_2 . Аминосоединения являются производными аммиака, в которых атом азота перекрывает свои орбитали вместо атомов водорода с органическими радикалами:



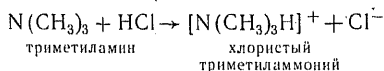
Аминосоединения, как и спирты, могут быть первичными, вторичными и третичными, в зависимости от своего положения в органической молекуле и количества замещенных на органические радикалы атомов водорода.

Аминогруппы весьма активно вступают в различные реакции.

Химические свойства аминов. 1. Солеобразование аминов аналогично образованию солей аммония; таким образом, у аминов проявляются основные свойства:



При замещении большого числа атомов водорода на органические радикалы характер реакции существенно не меняется, так как комплексообразование идет за счет неподеленной пары s -электронов атома N:



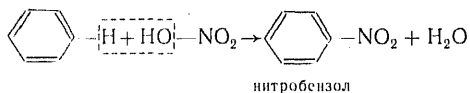
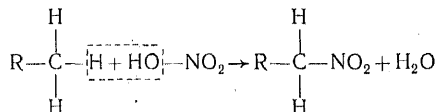
2. Взаимодействие с азотистой кислотой позволяет различить первичные, вторичные и третичные амины по характерным реакциям.

3. Аминогруппы легко вступают в реакции конденсации, что используется при синтезе полимеров и пластических масс. Особенно активны сложные амины: меламина, гексаметилентетрамин* (уротропин):

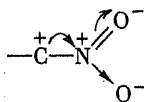


Применяются для отверждения фенолальдегидных композиций.

4. Нитросоединения — получаются в результате взаимодействия азотной кислоты с углеводородами по уравнению*



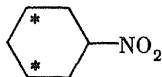
Нитрогруппа в составе органической молекулы является электрофильной группой, так как атом азота, образующий семиполярную связь (за счет пары s -электронов) с одним из атомов кислорода, обладает положительным потенциалом:



Атом углерода, присоединивший к себе нитрогруппу, отдает частично свои электроны атому азота; таким образом, нитрогруппа является «окислителем».

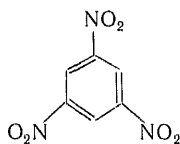
* Нитросоединения углеводородов предельного ряда могут быть получены действием солей азотистой кислоты на галогенозамещенные.

Различие в связях с атомом азота двух атомов кислорода не наблюдается. Нитрогруппа резко полярна и существенно влияет на распределение электронов в молекулах. Так, нитрогруппа, введенная в бензольное кольцо, активизирует атомы углерода, расположенные относительно нее в *мета*-положении:

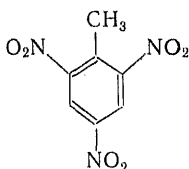


Этим влияние нитрогруппы отличается от влияния атомов галогенов, гидроксидов и аминов. Нитросоединения вводят в состав органических молекул большое количество кислорода как внутреннего окислителя.

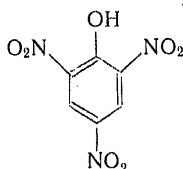
Нитросоединения, содержащие много нитрогрупп, представляют собой обычно взрывчатые вещества:



тринитробензол
(ТНБ)

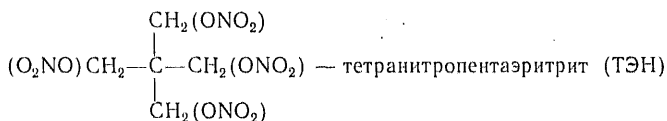
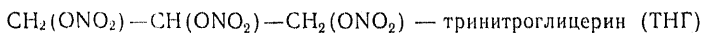
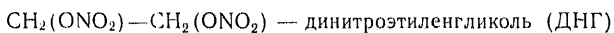


тринитротолуол
(тротил)



тринитрофенол
(пикриновая кислота)

Следует всегда отличать нитросоединения $R-NO_2$ от нитроэфиров $R-O-NO_2$, которые нужно рассматривать как эфиры азотной кислоты (сложные эфиры). Нитроэфирные группы тоже вносят внутренний окислитель в состав органической молекулы и также образуют ряд очень сильных взрывчатых веществ:



Многие взрывчатые вещества сейчас используются в машиностроении — разделительная резка материалов, штамповка и сварка взрывом довольно широко применяются на ряде производств.

14.5. ВЕЩЕСТВА С БОЛЬШИМ ЧИСЛОМ

ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП.

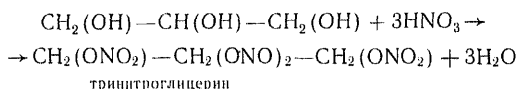
ВЕЩЕСТВА СО СМЕШАННЫМИ ФУНКЦИЯМИ

В состав органической молекулы может входить несколько функциональных групп, одинаковых или разных. Если в состав органической молекулы входит несколько одинаковых функциональ-

ных групп, то обычно такое соединение называется *многоатомным*. Так, спирт $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ содержит одну гидроксильную группу, спирт двухатомный или гликоль — две: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{—CH}_2(\text{OH})$ — этиленгликоль; трехатомный $\text{CH}_2(\text{OH})\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_2(\text{OH})$ — глицерин—три.

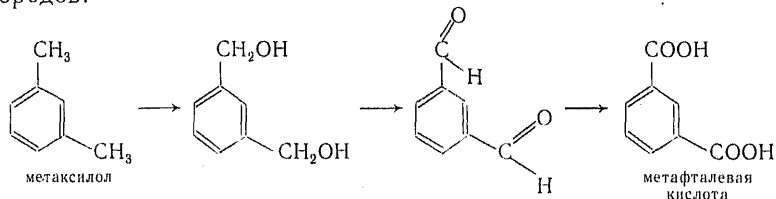
Многоатомные спирты сохраняют свойства одноатомных спиртов, но характер спиртовых групп может изменяться в зависимости от их расположения (вторичный, первичный, третичный). Многоатомные спирты, как и одноатомные, образуют соединения с металлами по типу алкоголятов (глицераты, например). У некоторых многоатомных спиртов в большей степени проявляются кислотные свойства — глицерин вступает в реакцию с оксидами металлов.

Способность многоатомных спиртов образовывать эфиры



используется при производстве полимерных материалов (полиэтилентерефталат — «лавсан»).

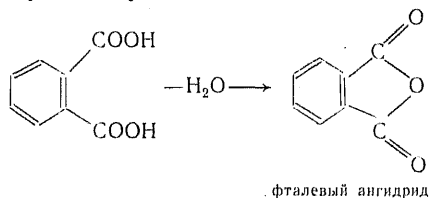
Для многоатомных кислот также сохраняется их способность к образованию солей и сложных эфиров. Простейшей многоатомной кислотой является щавелевая HOOC—COOH — кристаллическое вещество при обычных условиях (т. пл. 426,5 К). Многоосновные кислоты могут образоваться и при окислении ароматических углеводородов:



В зависимости от взаимного расположения групп COOH в бензольном кольце фталевые кислоты обладают различными константами диссоциации (при 298 К):

Кислота . . .	Ортофталевая	Метафталевая	Пара(тере)фта- левая
$K \cdot 10^4$	13,0	2,9	3,1

Образование ангидридов может происходить в пределах одной молекулы, а не двух, как у одноатомных кислот:

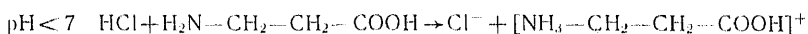
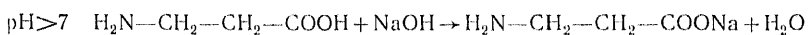


Фталевый ангидрид применяется в технологии полимерных материалов ввиду своей большой реакционной способности.

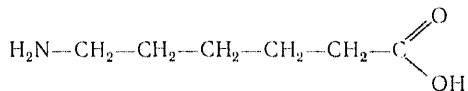
Если в состав органической молекулы входят различные функциональные группы, то такие соединения называются соединениями со смешанными функциями. Каждая введенная функциональная группа вносит в комплекс химических свойств соединения свои, характерные для каждой функциональной группы, свойства, а соединение в целом, в зависимости от условий, может реагировать различными путями.

Рассмотрим двойственность свойств на примере аминокислот, т. е. соединений, содержащих одновременно карбоксильную группу $-\text{C}-\text{OH}$, обладающую кислотными свойствами, и группу

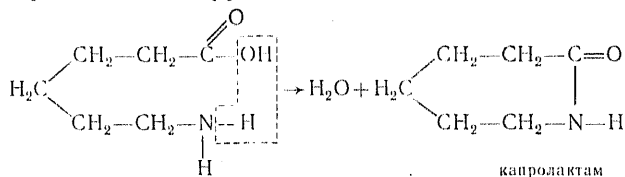
$-\text{NH}_2$, способную образовать в кислой среде соли:



Аминокислоты с развитой цепью из углеродных атомов могут реагировать, образуя циклические соединения: аминокaproновая кислота



может образовать цикл — капролактam в результате конденсации amino- и карбоксильной групп:

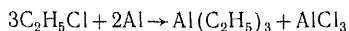


Конечно, наличие различных функциональных групп в составе одной молекулы сообщает ей известную специфику в химических реакциях, но коренным образом не изменяет химические свойства функциональных групп в отдельности.

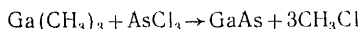
Соединения со смешанными функциями находят широкое применение в технологии полимерных материалов и пластических масс.

К элементарно органическим веществам относятся соединения, у которых кроме атомов углерода в состав молекул могут входить такие атомы, как Si, P, Al, Ti и др. Эти соединения в последнее время широко применяются, так как позволяют получить полимерные материалы с высокой термостойкостью и хорошими механическими свойствами (см. гл. 15). Кроме того, элементарно органические соединения, содержащие атомы активных металлов, весь

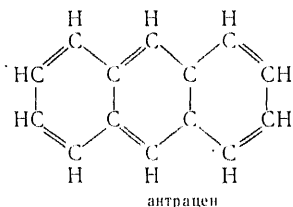
ма реакционноспособны и применяются для органического синтеза. Так, например, триалкилалюминий можно получить по реакции



$Al(C_2H_5)_3$ — применяется как компонент при каталитическом получении полимеров. Используя такого типа соединения, можно синтезировать бинарные полупроводники (гл. 13). Например, арсенид галлия можно получить следующим образом:



Этот метод дает высокую чистоту конечного продукта. Сами органические соединения, содержащие сопряженные двойные связи, являются полупроводниками. Кристаллы антрацена $C_{14}H_{10}$ являются полупроводником с энергией активации 1—3 эВ с преобладающей дырочной проводимостью и малой удельной электрической проводимостью:



Полупроводниковыми свойствами могут обладать и некоторые полимерные материалы.

Вопросы и задачи

1. Какие формы гибридизации атома углерода приводят к образованию предельных и непредельных углеводородов?
2. Двойная связь ($\sigma + \pi$) между атомами углерода прочнее, чем одинарная (σ). Почему же соединения, содержащие двойную связь, легко вступают в реакции присоединения?
3. Будут ли сохраняться делокализованные равномерно π -орбитали в бензольном кольце при замещении одного из водородных атомов на группы OH, NH_2 или NO_2 ?
4. Определите температуру кипения толуола, используя термодинамические данные (см. табл. в приложении).
5. При высоких температурах предельные углеводороды менее устойчивы, чем непредельные. Постройте график зависимости ΔG^0 от температуры для этана, этилена и ацетилена (используйте данные табл. приложения).

Глава пятнадцатая

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

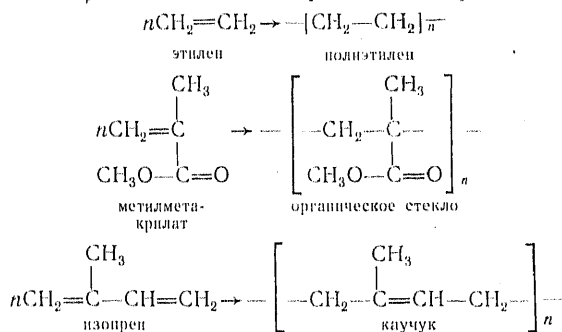
И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

15.1. ВВЕДЕНИЕ

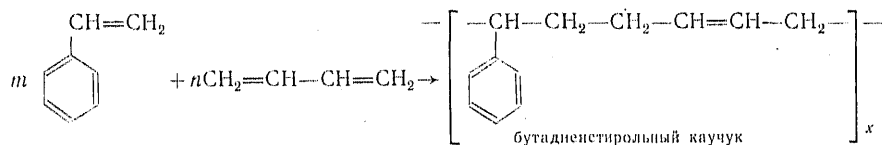
Полимерные вещества — это особый вид соединений, образующих макромолекулы, состоящие из огромного числа атомов (10^5 — 10^6) и обладающие чрезвычайно большой молекулярной массой, — высокомолекулярные соединения. Однако не все высокомолекулярные соединения можно рассматривать как полимеры.

Полимеры — это высокомолекулярные вещества, макромолекулы которых состоят из повторяющихся звеньев, соединенных между собой химическими связями.

В определенных случаях (реакции полимеризации) звенья макромолекулы по составу представляют собой молекулы мономера, т. е. низкомолекулярного вещества, из которого состоит макромолекула полимера. Строение звеньев макромолекулы полимера отличается от строения молекулы мономера, так как при реакции полимеризации происходит перестройка связей, ведущая к объединению молекул мономера. В качестве примера можно привести схемы реакций образования некоторых полимеров:

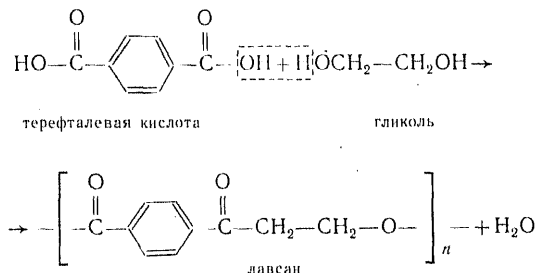


В образовании макромолекул полимера могут принимать участие два или более типов мономеров, и в этом случае реакцию образования называют реакцией *сополимеризации*, а вещества, получающиеся при этом, — *сополимерами*. Таким веществом является бутадиенстирольный каучук, при образовании которого в реакцию сополимеризации вступают бутадиен и стирол:



В более сложном случае (при реакции поликонденсации) образование звена происходит за счет перестройки двух или более молекул веществ с различными функциональными группами.

Выделение в качестве побочных продуктов молекул низкомолекулярных веществ в этом случае нарушает сходство звена макромолекулы полимера с исходными молекулами даже по составу, а не только по строению. Например:



Сложность строения макромолекул полимера, их взаимная связь и легкая изменяемость свойств будут рассмотрены далее.

Количество звеньев, входящих в молекулу полимера, можно оценить коэффициентом или степенью полимеризации:

$$n = \frac{M_{\text{полимера}}}{M_{\text{мономера (звена)}}},$$

где n — коэффициент или степень полимеризации.

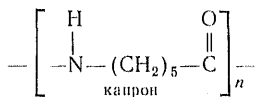
Степень полимеризации зависит от условий синтеза и может меняться в широких пределах. Она является статистической величиной, так же как и молекулярная масса полимера. Влияние степени полимеризации на свойства полученного соединения, как мы увидим из дальнейшего изложения, очень велико.

Полимерные вещества классифицируют по разным признакам (см. также с. 479). По происхождению полимеры разделяют на природные — шеллачная смола, клетчатка ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) $_x$ и т. д.; модифицированные — целлулоид, нитро- и ацетилцеллюлоза), получаемая из клетчатки после ее соответствующей обработки (нитрование и ацетилирование); синтетические или приготовляемые искусственным путем из мономеров, также полученных органическим синтезом.

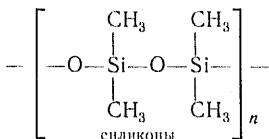
По строению цепи атомов, составляющих макромолекулы полимеров, их разделяют на линейные, в том случае, если основная цепь не имеет больших ответвлений, разветвленные — к основной цепи присоединены значительные по своей длине боковые цепи (сополимеры, привитые полимеры и т. д.); сетчатые или состоящие из замкнутых циклов, как двумерных, так и трехмерных, — пространственные.

Основная цепь полимера может содержать не только атомы углерода, но и других элементов. По этому признаку полимеры можно разделить на карбоцепные, у которых цепи построены

только из атомов углерода (полиэтилен, полистирол, каучук), гетероцепные, в цепи которых содержатся атомы разных элементов (N, O, S). Примером полимеров этого типа является капрон:



элементарно органические, содержащие в основной цепи атомы не углерода, а других элементов, но в боковых цепях органические радикалы:



неорганические, в составе макромолекул которых атомов углерода нет.

По отношению к нагреву различаются полимеры: термопластичные, которые при нагреве переходят в вязкопластичное состояние, а при охлаждении снова затвердевают; терморезистивные — при нагревании разрушаются необратимо в результате химической деструкции.

По типу химических реакций получения полимеров их можно разделить на две группы: полимеризационные, при образовании которых не происходит выделения каких-либо побочных продуктов; поликонденсационные, образование которых сопровождается выделением обычных простых молекул (H₂O, HCl и др.).

Полимерные материалы в настоящее время широко применяются в машино-и приборостроении как неметаллические материалы с очень широким диапазоном свойств.

Во многих случаях полимерные материалы и композиции из них с участием других веществ — пластмассы обладают свойствами, близкими или превосходящими свойства металла. В технике полимерные материалы и пластмассы обычно не разделяют, а, интересуясь лишь их физическими свойствами, называют общим названием — пластические массы.

15.2. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Основная группа полимерных материалов, применяемых в машино-и приборостроении, — это синтетические полимеры, обладающие постоянством свойств и разрабатываемые для определенных целей. Однако применяются и некоторые природные полимеры, такие, как естественный каучук, шеллак и др.

Сырьем для синтетических полимеров также являются природные продукты — природный газ, нефть, каменный уголь, древесина

и т. п.; обычно пищевые продукты не используют в качестве сырья для получения синтетических полимеров, и только для получения очень ценных материалов (например, галалита) их иногда применяют. Переработка природных веществ в мономеры и другие соединения, служащие сырьем для получения полимеров, представляет собой задачу химической технологии, органической и неорганической, и в нашем курсе рассматриваться не будет.

Процесс получения синтетических полимеров из мономеров или простых молекул идет, как правило, с выделением энергии, так как сложные виды химических связей между атомами углерода переходят в более простые, что связано с выигрышем энергии.

Ранее было указано, что кратные связи между углеродными атомами могут перестраиваться в простые (реакции присоединения) и в результате образуются более устойчивые соединения. Рассмотрим подробно энергетику связей в органических молекулах с разным строением углеродной цепи для ациклических рядов. В табл. 15.1 приведены виды таких цепей, расстояния между углеродными атомами, величины энергий, а также виды связей, существующие между углеродными атомами.

Таблица 15.1. Энергия различного вида связей между углеродными атомами (Коттрел)

Связь	Расстояние, нм	Энергия связи, кДж/моль	Вид связи
$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ >C=C< \end{array}$	0,154	277	σ
$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ >C=C< \end{array}$	0,134	472,4	$\sigma + \pi$
$-C \equiv C-$	0,120	628	$\sigma + 2\pi$

Так, при перестройке связи $\sigma + \pi$ в связи σ (которых получается две) выделяется энергия:

$$-472,4 + 2 \cdot 277 = 81,6 \text{ кДж.}$$

Подобное превращение связей происходит при образовании полиэтилена из мономеров $CH_2=CH_2$, в которых двойная связь переходит в одинарную.

Энергетика связей между атомами углерода в действительности более сложная, так как при образовании циклических соединений связи между углеродными атомами могут менять свою энергию (например, бензол). Однако выделение энергии при синтезе полимеров должно всегда учитываться, так как при малой теплопроводности полимеров это приводит к повышению температуры, а следовательно, и к изменению условий синтеза (степень полимеризации).

Таким образом, реакция получения полимеров энергетически

предопределена, но молекулы мономеров и других относительно простых веществ, вступающих в реакции полимеризации или поликонденсации, обладают значительной устойчивостью и редко реакция образования высокомолекулярных соединений протекает самопроизвольно (образование параформа и т. д.). Для возбуждения системы и возможности реакций в ней необходима энергия активации, которая способна создать условия для развития цепной реакции полимеризации или поликонденсации.

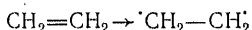
Энерговыделение при синтезе полимеров, кДж/кг

Полиметилметакрилат	540
Полистирол	686
Полиизобутилен	953
Полиэтилен	3344

15.3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЯМИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Реакцией полимеризации называется процесс перестройки связей внутри молекул мономера и установления общих химических связей в макромолекуле полимера. При реакциях полимеризации не выделяется каких-либо дополнительных низкомолекулярных продуктов.

Возбуждение и нарушение связей в молекулах мономера и образование активных центров химической реакции полимеризации может развиваться как *гомолитический процесс образования радикалов* с неспаренными электронами:



или как *гетеролитический процесс образования карбанионов или ионов карбония*.

Первая стадия реакции является наиболее медленной, и поэтому она лимитирует скорость всего процесса полимеризации.

В зависимости от характера первой стадии процесса различают два вида реакций полимеризации: а) радикальная (гомолитическая); б) ионная (гетеролитическая).

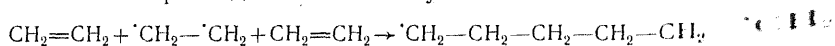
Радикальная полимеризация требует значительной энергии активации, которая может быть снижена добавлением инициаторов или веществ, у которых энергия активации появления свободных радикалов значительно меньше (пероксидные соединения). Ионная полимеризация рассматривается как процесс каталитический, в котором введение катализатора гомогенного типа снижает энергию активации и значительно ускоряет процесс даже при нормальных или пониженных температурах.

Основные стадии реакции полимеризации: 1-я стадия — зарождение активных центров; 2-я стадия — развитие цепи углеродных атомов; 3-я стадия — обрыв цепи и замыкание связей.

Радикальная полимеризация. Рассмотрим различные процессы радикальной полимеризации. Существует несколько способов сообщения реагирующей системе энергии активации.

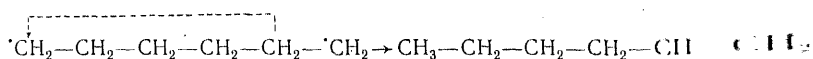
Нагревание, или термическая активация системы, вызывает за счет флуктуаций в распределении энергии разрыв π -связей у ряда молекул, например этилена, и превращение их в бирадикалы, т. е. частицы с двумя свободными связями или с несбалансированными электронами: $\cdot\text{CH}_2 - \cdot\text{CH}_2$.

Возбужденный бирадикал обладает избыточной энергией, достаточной для возбуждения двойных связей в других молекулах, которые начинают присоединяться к нему:



Энергия возбуждения передается на крайние атомы углерода в образовавшейся цепи. По мере роста цепи и увеличения молекулярной массы бирадикала его активность снижается и создаются условия для обрыва цепи. Как известно из гл. 5, обрыв цепи в реагирующей системе может произойти или в результате столкновения активного центра с молекулой нереагирующей примеси, или за счет удара о стенку реакционного сосуда, или за счет тройного столкновения.

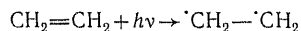
В нашем случае прибавляется еще один вариант, а именно: передача энергии активации по цепи вместе с атомом водорода; в результате этого процесса возникает замыкание цепи — диспропорционирование:



Таким образом, активный центр — бирадикал — превращается в замкнутую молекулу. Как показывают эксперименты (ЭПР), количество двойных связей и незамкнутых связей в макромолекулах полимеров довольно значительно, но их концентрация, учитывая степень полимеризации n , очень мала.

Термическая активация этилена используется при производстве полиэтилена высокого давления, причем следы кислорода, добавляемого в количестве ниже нижнего предела самовоспламенения (взрыва) в газовую смесь, по-видимому, играют роль катализатора (через эпигруппы оксида этилена).

Радиационное возбуждение — поглощение молекулами мономера квантов энергии рентгеновского или ультрафиолетового излучения. В этом случае не требуется нагревания системы и режим процесса можно выдержать с высокой точностью. Взаимодействие кванта энергии с мономером можно выразить уравнением

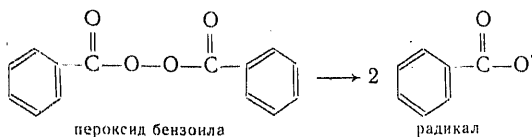
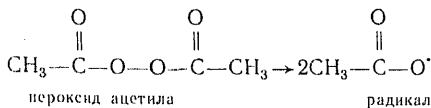


Полученный бирадикал возбуждает процесс полимеризации так же, как и при термическом способе.

Одним из способов возбуждения и ускорения процесса полимеризации является введение ультразвуковых колебаний в жидкий мономер.

Введение инициаторов при радикальной полимеризации снижает энергию активации. Отличие этого способа активации процесса от предыдущих состоит в том, что радикалы, полученные из инициаторов, остаются в составе полимера.

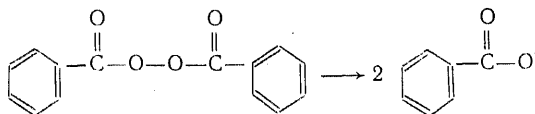
Для введения готовых радикалов используют главным образом органические пероксидные соединения, легко распадающиеся на активные центры по месту ковалентной связи между двумя атомами кислорода:



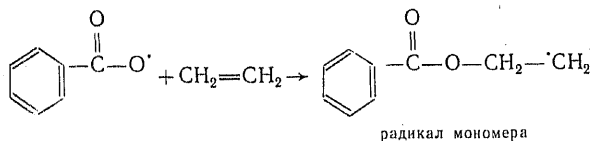
В некоторых случаях используют и неорганические пероксиды, однако их применение затруднено из-за малой растворимости в органических средах.

Рассмотрим процесс радикальной полимеризации при получении полиэтилена:

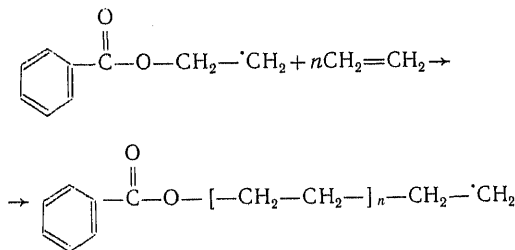
1-я стадия — зарождение радикалов:



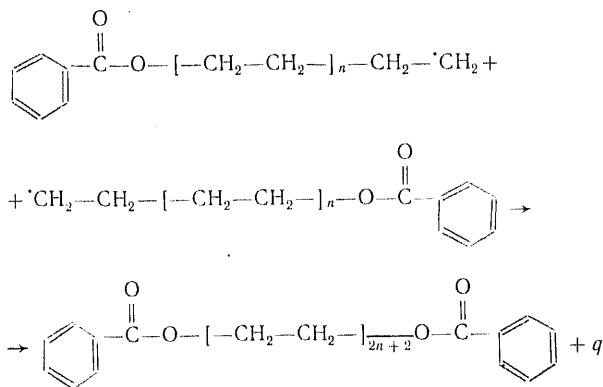
и взаимодействие радикалов с мономером:



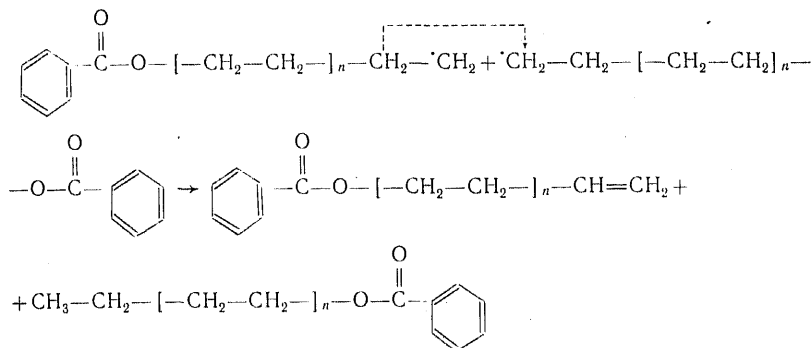
2-я стадия — рост цепи, который возможен только в одну сторону:



3-я стадия — обрыв цепи. Из всех возможных случаев рассмотрим два: замыкание цепей с выделением энергии



и диспропорционирование

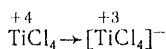


Как видно, в обоих случаях радикалы остаются в составе полимера. Это обстоятельство нежелательно, но, учитывая, что значение степени полимеризации n велико, концентрацию этих замещенных групп следует считать очень малой.

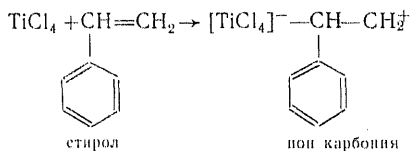
Каталитическая или ионная полимеризация. Она происходит по гетеролитической схеме и стала возможной после разработки соответствующих катализаторов. Для *катионной* полимеризации через ионы карбония катализатор должен содержать электрофильные атомы или группы атомов, оттягивающие на себя электроны атома углерода и тем самым возбуждающие его. Так, например, катализатор, разработанный Циглером для синтеза полиэтилена низкого давления, состоит из $\text{TiCl}_4[\text{SnCl}_4]$ и триалкила алюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, представляющего собой металлоорганическое соединение. Катализаторы для *анионной* полимеризации должны содержать нуклеофильные группы, способствующие возникновению карбанионов.

Рассмотрим процесс получения полистирола методом катионной

полимеризации. Тетрахлорид титана $TiCl_4$ — нейтральная молекула, но при изменении степени окисления это соединение будет представлять собой ион:

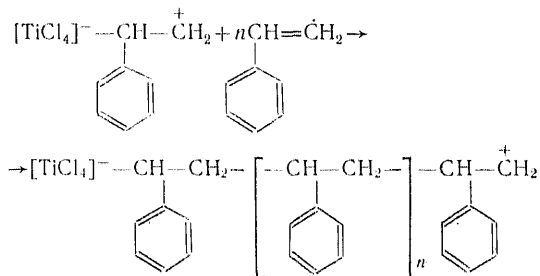


Полученный ион, активированный триалкилом алюминия, вступает в реакцию с непредельным углеводородом:

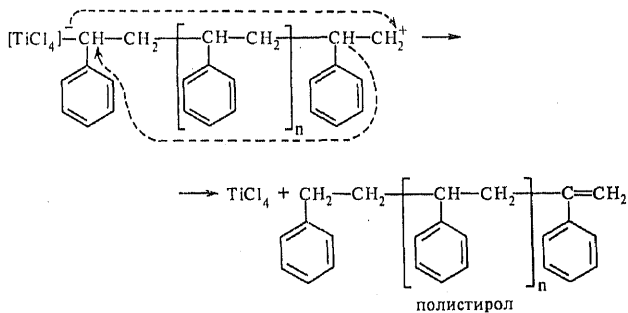


1-я стадия — зарождение активных центров — нами уже рассмотрена, так как ион карбония может возбуждать двойные связи в молекулах мономера.

2-я стадия — рост цепи:



3-я стадия — обрыв цепи:



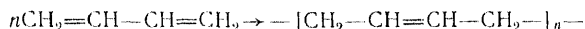
Таким образом, полимер получается чистым от катализатора.

Реакции полимеризации, обусловленные переходом кратных связей в одинарные в результате перестройки π -связей, дают нам очень большое количество ценных полимерных материалов.

Несколько особо протекает реакция полимеризации диеновых углеводородов, содержащих сопряженные двойные связи (с. 443).

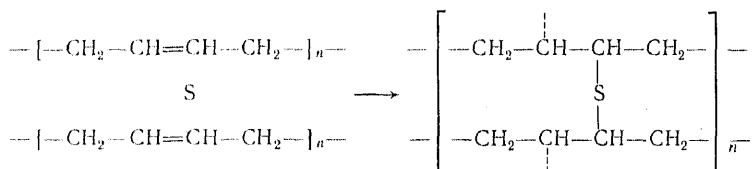
В этом случае одна из двойных связей сохраняется, но переходит на соседние атомы, ранее соединенные σ -связью.

Рассмотрим реакцию полимеризации бутадиена (реакцию получения искусственного каучука по С. В. Лебедеву):



Наличие двойных связей в звеньях макромолекул каучука позволяет соединять эти цепи между собой — «сшивать», изменяя свойства полученного продукта (вулканизация). Атомы серы S, присоединенные по месту двойных связей, превращают каучук в резину или в эбонит. Атомы кислорода, введенные вместо серы, позволяют получать другой материал — эскапон.

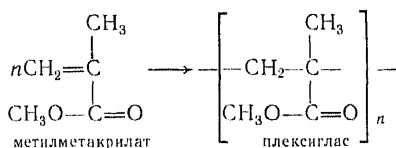
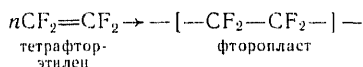
В отличие от каучука резина получает упругие свойства, становится эластичной, что широко используется в транспортной технике (автопокрышки, авиапокрышки) и в быту (резиновая обувь и другие изделия). Процесс превращения каучука в резину и есть процесс вулканизации. Он идет сложно, но схему химических реакций можно представить так:



Количество образовавшихся мостиков серы влияет на свойства резины. Чем больше серы введено в каучук, тем более твердой и менее эластичной становится резина. В пределе получается эбонит — прекрасный подделочный материал для различных изделий, обладающий также свойствами диэлектрика.

Одновременно с приобретением упругих и эластичных свойств резина теряет способность растворяться в углеводородах (бензин, масла).

Мономеры, содержащие функциональные группы (галогены, гидроксильные или карбоксильные группы), полимеризуются аналогичным путем:



Активные в химическом отношении функциональные группы $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$; $-\text{OH}$ обычно переводят в менее активные, если это не диктуется особыми условиями (синтез ионообменных смол). Так,

например, карбоксильная группа в метакриловой кислоте обычно переводится в эфирную группировку. Эта операция выполняется с мономером, т. е. до реакции полимеризации.

В связи с появлением огромного количества полимерных материалов, обладающих различными эмпирическими названиями (часто одно и то же вещество разными авторами или фирмами называется по-разному), появилась необходимость систематизации и номенклатуры этих соединений. В Советском Союзе принято наименование полимеров, исходя из названия мономера, входящего в элементарное звено макромолекулы, с приставкой *поли*. Классифицируются карбоцепные полимеры в соответствии с классификацией, принятой в органической химии.

В табл. 15.2 приведены классы карбоцепных полимеров и указаны наиболее типичные их представители.

Таблица 15.2. Классификация карбоцепных высокомолекулярных соединений

Название	Формула
Предельные углеводороды и их производные	
Полиэтилен	$-\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\right]_n-$
Галогенопроизводные предельных углеводородов	
Поливинилхлорид	$-\left[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\right]_n-$
Политетрафторэтилен	$-\left[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\right]_n-$
Спирты, их простые и сложные эфиры	
Поливиниловый спирт	$-\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\right]_n-$
Поливинилацетат	$-\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-\right]_n-$
Ацетали	
Поливинилбутираль	$-\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{CH}}-\right]_n-$
Альдегиды и кетоны	
Поливинилметилкетон	$-\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\right]_n-$

Название	Формула
Амины и нитросоединения	
Поливиниламин	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$
Кислоты и их производные	
Полиметилметакрилат	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array} \right]_n$
Полиакрилонитрил	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$
Непредельные углеводороды и их соединения	
Полибутадиен	$-\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n-$
Галогенопроизводные	
Полихлоропрен	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array} \right]_n$
Ароматические углеводороды	
Полиметилфенилен	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ -\text{CH}_2- \end{array} \right]_n$

За основу классификации гетероцепных полимеров принимают атомы элементов, входящие в основную цепь, кроме углерода: 1) кислородсодержащие полимеры; 2) азотсодержащие полимеры; 3) серосодержащие полимеры; 4) элементоорганические полимеры.

Некоторые полимерные материалы, полученные методом полимеризации, и их свойства. Полимеры, полученные методом полимеризации, выпускаются в виде крошки для последующей переработки (литье, экструзия или выдавливание), в виде изделий — трубы различного сортамента, листов различной толщины, пленки. При добавлении газообразующих веществ в процессе переработки $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ можно получить пористые материалы различного типа (поролон, мипора и т. д.). Эти материалы обладают очень малой объемной массой и используются как тепло- и звукоизоляторы. В зависимости от назначения их выпускают проницаемыми или непроницаемыми для газов: это зависит от формы и расположения пор в самом материале. Помимо применения в качестве изолирующих материалов некоторые из них, например пенополистирол, используют в маши-

ностроении: из них делают модели для отливки стали и других металлов — *литье по газифицирующимся моделям*. Жидкий металл льют прямо в модель, которая разлагается и в виде газов и паров уходит через «выпоры» — специально оставляемые отверстия в верхней части литейной формы. Этот прогрессивный метод литья получает значительное распространение в машиностроении.

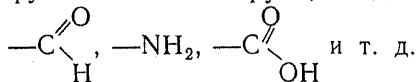
Так как полимеризационных материалов очень много, то в табл. 15.3 приведены лишь некоторые из них, а по остальным см. справочную литературу. Свойства полимерных материалов (табл. 15.3) могут изменяться в зависимости от технологии изготовления изделий. Поэтому приведены усредненные данные для чистых полимеров.

Таблица 15.3. Некоторые полимерные материалы и их свойства

Полимер	Плотность, г/см ³	Температура термической стойкости, К	Предел прочности на растяжение, МН/м ²	Пробивное напряжение, кВ/мм
Полиэтилен:				
из газовой фазы	0,92	Размягчение 378—393	8—17	15—20
каталитический	0,95	399—408	18—37	15—20
Полипропилен	0,91	Размягчение 437—443	29—34	15—20
Полиизобутилен	0,91—0,93	Размягчение 453—473	6	15—20
Полистирол	1,05—1,06	Стойкость 353	34—58	20—35
Полиметилметакрилат (органическое стекло)	~1,2	Стойкость 333—353	58—78	20—35
Поливинилхлорид	~1,4	Стойкость 338	39	15—20
Фторопласты:				
— [—CF ₂ —CF ₂ —] _n —	2,2	—	15	20—30
— [—CFCl—CF ₂ —] _n —	2,1	Стойкость 343	29	15

15.4. РЕАКЦИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЭТИМ МЕТОДОМ

Реакции поликонденсации осуществляются за счет перестройки функциональных групп, входящих в состав органических молекул



Процессы поликонденсации также сопровождаются упрощением систем связей, но затрагивают не только связи между углеродными атомами, но и между атомами элементов функциональных групп.

Реакцией *поликонденсации* называется процесс перестройки связей в молекулах различных соединений и установление общих химических связей в макромолекулах полимера с отщеплением вторичных продуктов реакции в виде низкомолекулярных веществ (H₂O, HCl, NH₃ и т. д.).

Особенно активны в химических реакциях поликонденсации альдегидные группы, в которых между атомами углерода и кисло-

рода существуют σ - и π -связи, а также функциональные группы, содержащие азот ($-\text{NH}_2$). В результате реакций поликонденсации получают как термопластичные, так и терморезистивные полимеры. Последние могут получаться из термопластичных полимеров, а иногда из относительно низкомолекулярных соединений (олигомеры), путем их отверждения.

Процесс отверждения происходит за счет сшивания отдельных цепей высокоактивными веществами — *отвердителями*. Процесс отверждения можно регулировать соотношением масс полимера (смолы) и отвердителя, добавлением *пластификаторов* — веществ, способных полностью или частично растворять смолу, а также изменением условий отверждения, главным образом температуры. Процесс отверждения, длительность которого можно регулировать, позволяет смешивать полимеры с наполнителями при производстве пластмасс различного назначения. Это очень важно при создании клеевых соединений.

Рассмотрим эти процессы на примере отдельных представителей поликонденсационных полимеров.

Фенолальдегидные смолы. Фенолальдегидные смолы впервые получены Байером в 1872 г., но лишь подробные исследования, проведенные Бакеландом в 1909 г., позволили установить связь между условиями синтеза и свойствами получаемых продуктов. Свойства получаемых продуктов зависят от соотношения масс фенола и формальдегида и от применяемого катализатора (кислотная или щелочная среда).

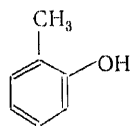
Фенолальдегидные смолы подразделяются на следующие типы: *новолачные смолы* термопластичны и сами не могут переходить в неплавкое и нерастворимое состояние, но способны отверждаться уротропином (гексаметилентетрамин), что широко используется в производстве пластмасс;

резольные смолы растворимы в органических растворителях, но при нагревании переходят в неплавкое и нерастворимое состояние (резит). Молекулярная масса ~ 1000 ;

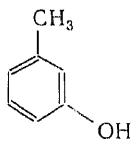
резитольные смолы частично растворимы и представляют собой переходное состояние от резола к резиту;

резиты нерастворимы и неплавки, представляют собой конечный продукт поликонденсации. В резитах остаются очень небольшие количества низкомолекулярных фракций. По физическому состоянию это твердые и хрупкие вещества.

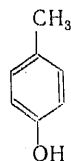
Для получения фенолальдегидных смол используют фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, обычно получаемый синтетически из бензола, а также его гомолог крезол, образующий три изомера:



o-крезол



m-крезол

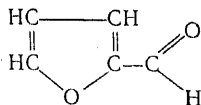


p-крезол

Наиболее важную роль играет в синтезе резитов *m*-крезол.

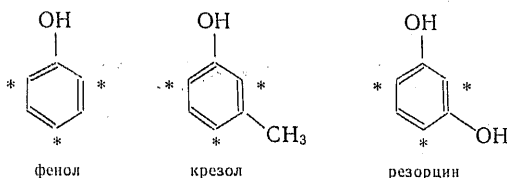
m-Диоксибензол, или резорцин, также используют при синтезе полимеров.

Из альдегидов используют главным образом формальдегид, но в последнее время стали применять также фурфурол



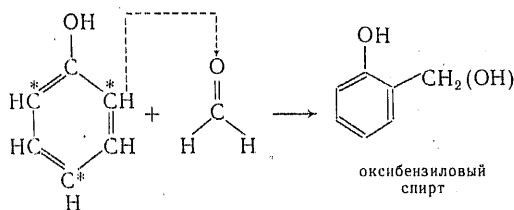
представляющий собой гетероциклическое соединение.

Введение группы OH активизирует атомы углерода в бензольном кольце, расположенные в *орто*- и *пара*-положении:



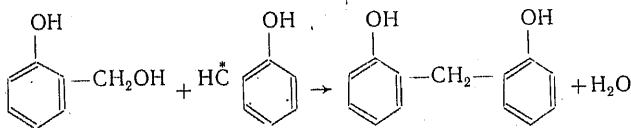
Активизированные атомы углерода в бензольном кольце принимают участие в реакциях поликонденсации, которую рассмотрим на примере синтеза фенолформальдегидных смол.

Новолачная смола синтезируется в кислой среде ($\text{pH} < 7$) следующим образом:

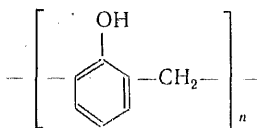


Группа $\text{—C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ обладает сильным электрофильным характером, и активизированный водород бензольного кольца переходит к атому кислорода карбонильной группы, понижая его отрицательный потенциал. Освободившиеся электроны из π -связи между атомами кислорода и углерода создают связь между углеродными атомами формальдегида и бензольного кольца, образуя молекулу оксипбензилового спирта.

Образовавшийся оксипбензиловый спирт реагирует со следующей молекулой фенола с отщеплением молекулы воды:

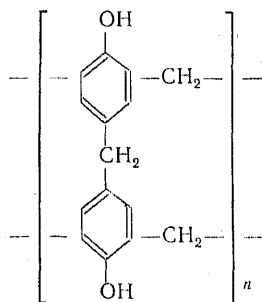


Полученное соединение (диоксифенилметан) реагирует далее с формальдегидом, и в результате мы получаем новолачную смолу с элементарным звеном:



В процессе синтеза новолачной смолы получают изомеры в результате реакций с атомом углерода, находящимся в *para*-положении относительно гидроксила фенола. Для уменьшения количества изомеров и улучшения качества получаемой продукции надо строго выдерживать условия синтеза.

Резольные смолы синтезируются аналогично, но в щелочной среде ($\text{pH} > 7$) и при низкой температуре, так как при повышении температуры они могут перейти в резит, т. е. в твердое неплавкое и нерастворимое вещество. Поэтому синтез не доводят до конца, с тем чтобы последующим нагревом перевести резол в резит в процессе изготовления изделий из соответствующих пластмасс. В резитах звено будет иметь уже сетчатое строение:



Из фенолальдегидных смол изготавливают *пресс-порошки* для производства пластмасс. Пресс-порошки содержат смолу, наполнитель, отвердитель или катализатор отверждения, а также второстепенные компоненты: краситель, смазывающие вещества (для улучшения процесса штамповки изделий). Наполнитель очень сильно влияет на свойства получаемых пластмасс при одной и той же смоле. Особенно сильно влияние на механические свойства волокнистых наполнителей и тканей, пропитанных смолой. Применяются хлопчатобумажное, асбестовое и стеклянное волокна и такие же ткани, причем прочность полученных пластмасс зависит также от рисунка ткани или от ориентации волокон.

Влияние наполнителей на свойства пластических масс определяется в первую очередь поверхностными явлениями, развивающимися на границе полимер — наполнитель. Для получения хороших результатов необходимо почти полное смачивание поверхности наполнителя полимером, что достигается введением так назы-

ваемых пластификаторов или растворителей, удаляемых в процессе изготовления изделий (выпотевание при уменьшении растворимости и испарение). Хорошее смачивание создает большую энергию адгезии, т. е. энергию связи наполнителя с полимером. Наполнитель, разбивая объем полимера на тонкие слои, увеличивает и работу когезии (см. гл. 8), так как в тонких слоях создается более организованное расположение макромолекул полимера. Наполнители, хорошо смачиваемые полимером, в частности стеклянные нити и стеклоткань, позволяют создавать весьма прочные материалы с хорошими электрическими свойствами, необходимые для современной техники.

В табл. 15.4 приведены данные по прочности пластмасс на основе фенолальдегидной смолы, но с разными наполнителями.

Таблица 15.4. Зависимость предела прочности σ_n и ударной вязкости a_n чистых фенолформальдегидных материалов от наполнителя

Наполнитель	σ_n , МН/м ²	a_n , кДж/м ²
Чистая смола без наполнителя	49,0	19,6
Порошкообразный минеральный наполнитель	19,6	1,96
Древесная мука	29,3—49,0	2,93—4,9
Хлопковые очесы и обрезки ткани	29,3—49,0	8,8—14,65
Асбестовое полотно	19,6—24,5	17,5—20,6
Хлопчатобумажная ткань или бумага	78,4—98,0	24,5—34,3
Древесный шпон	166,5—264	78,5—98
Стеклоянная ткань	245—298	293—333
Стеклоянные ориентированные нити	588—781	—

Данные табл. 15.4 показывают, что некоторые пластмассы по пределу прочности соответствуют металлам, а по ударной вязкости значительно их превосходят. Из пластмасс с ориентированными стеклянными нитями можно изготавливать ответственные изделия.

Плотность пластмасс выше, чем плотность полимера, а электрические свойства также зависят от наполнителя (табл. 14.5).

Изменяя состав смолы (смеси полимеров), наполнители и технологию изготовления, можно получать материалы с широким диапазоном свойств.

Таблица 15.5. Свойства текстолита и стеклотекстолита на чистой фенолальдегидной смоле

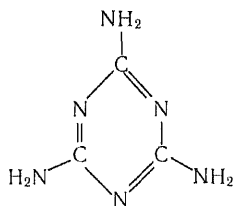
Пластмасса	Плотность, г/см ³	Термостойкость, К	Пробивное напряжение, кВ/мм
Текстолит хлопчатобумажный	1,3—1,4	393—398	2—6,5
Стеклотекстолит	1,9—1,85	453—483	11—24

Аминоформальдегидные смолы. Исходными материалами для производства аминоформальдегидных смол служат:

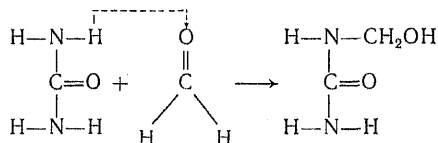
а) карбамид или мочевина $\text{OC} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$

б) анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$;

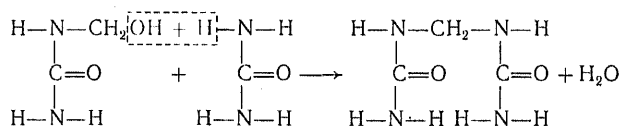
в) меламина, имеющий строение



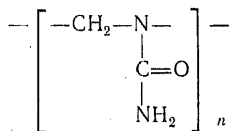
Взаимодействие этих веществ с формальдегидом происходит по отдельным стадиям:



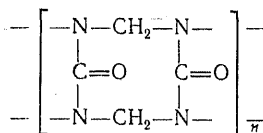
При необходимости можно получить полимер путем конденсации только одной группы —NH_2 в молекуле карбамида:



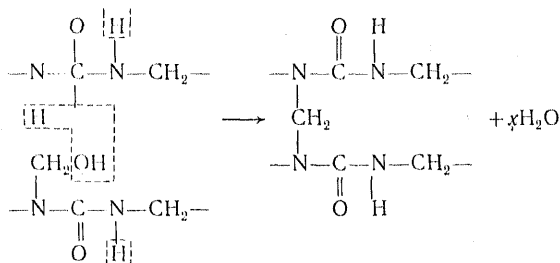
Общая формула такого полимера



Вторая группа —NH_2 вступает в реакцию менее легко, но всегда можно подобрать условия для того, чтобы обе группы приняли участие в реакции поликонденсации. В этом случае строение полимера будет более сложным (сетчатая структура):



Отверждение полимеров происходит за счет остаточных групп $\text{—CH}_2\text{OH}$, которые замыкают мостики (сшивки) между отдельными макромолекулами полимеров, давая пространственные сетчатые структуры:



Таким образом процесс конденсации захватывает соседние молекулы и получается нерастворимый и неплавкий полимер.

Свойства аминопластов отличны от свойств фенолальдегидных смол. Эти полимеры полупрозрачны или прозрачны, окрашиваются в любые светлые цвета, достаточно прочны и обладают дугоустойчивостью, т. е., выделяя много газов при разложении, гасят образующиеся электрические дуговые разряды.

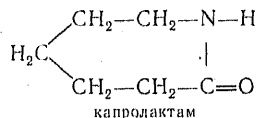
Как и фенолальдегидные смолы, их выпускают в виде пресс-порошков для изготовления изделий методом прессования. Химически они устойчивы, но сильные кислоты и щелочи на них действуют разрушающим образом. Некоторые свойства аминопластов приведены в табл. 15.6.

Аминопласты также используются для приготовления холодного и горячего отверждения.

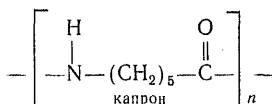
Таблица 15.6. Некоторые свойства аминопластов

Полимеры	Плотность, г/см ³	Термостойкость, К	Прочность на разрыв, МН/м ²	Пробивное напряжение, кВ/мм
Мочевинноформальдегидные	1,35—1,45	373—393	34,3—49,0	10—15
Меламиноформальдегидные	1,6—1,8	403	49,0	12
Анилиноформальдегидные	1,22	363	68,6	15—30

Полиамиды и их свойства. Наиболее типичным представителем этой группы полимеров является *капрон*. Капрон можно рассматривать как продукт конденсации аминокaproновой кислоты $\text{NH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$. Аминокaproновая кислота относится к органическим соединениям со смешанными функциями и содержит кроме кислотной группы $-\text{COOH}$ аминогруппу $-\text{NH}_2$, обладающую основными свойствами. Помимо возможного взаимодействия между отдельными молекулами этого соединения, капроновая кислота реагирует в пределах одной молекулы («голова с хвостом»), образуя гетероцикл — капролактam (см. гл. 14):



Разрыв связей в гетероцикле приводит к образованию полимера с гетероцепным строением:



Исходным продуктом при синтезе является капролактам, получаемый из фенола.

Капрон — ценный материал для изготовления машино- и приборостроительных деталей, а также для производства высокопрочного волокна. Капрон химически инертен и только сильные кислоты действуют на него. Масла и бензин его не растворяют, и поэтому он удобен в машиностроении для создания бесшумных зубчатых передач. Наряду с этим он обладает хорошими диэлектрическими свойствами.

Некоторые свойства капрона

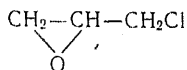
Плотность, г/см ³	1,14
Термостойкость, К	328—333
Предел прочности на разрыв, МН/м ²	49—78,4
Пробивное напряжение, кВ/мм	16,0

Олигомеры. Олигомерами называются среднемoleкулярные вещества с коэффициентом полимеризации 60—80, хорошо отверждающиеся и переходящие в неплавкие и нерастворимые полимерные вещества. Они представляют собой вязкие жидкости, хорошо смешивающиеся с любыми наполнителями, а затем могут отверждаться в монолит, принимая любую форму. Время отверждения можно регулировать в широких пределах, меняя отношение масс смолы-олигомера, пластификатора или растворителя и отвердителя, а также температуру.

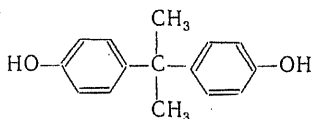
Все эти качества делают олигомеры весьма удобными в технологии машиностроения.

Наиболее распространенными олигомерами являются *эпоксидные смолы*, получившие свое название от эпигрупп, входящих в их состав.

Для получения эпоксидных смол берутся два продукта: эпихлоргидрин

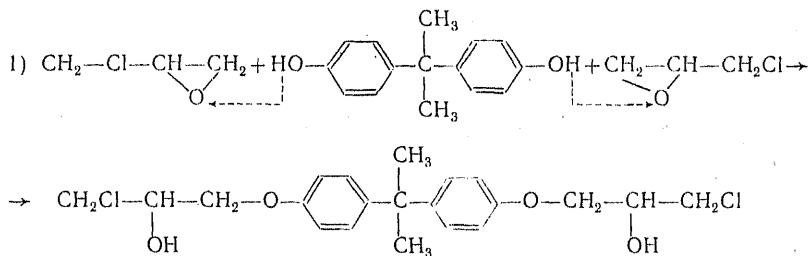


бесцветная прозрачная жидкость, растворимая в органических растворителях, с т. кип. 391К, пл. 1,175—1,185 г/см³ и диоксифенилпропан

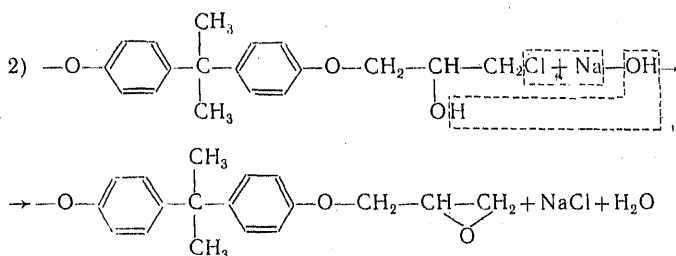


— белый кристаллический порошок с т. пл. 428К.

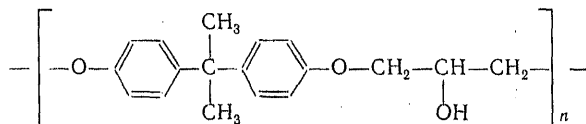
Синтез эпоксидной смолы представляет собой процесс поликонденсации, развивающийся в щелочной среде по стадиям:



В щелочной среде (NaOH) вновь образуются эпоксидные группы (показано с одной стороны молекулы)

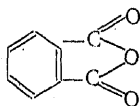


далее процесс продолжается через эпоксидные группы по первой стадии. Эпоксидная смола — олигомер линейного типа с элементарным звеном следующего состава ($n = 50\text{—}60$):



Как видно, в составе олигомера сохраняются гидроксильные группы и частично эпигруппы, обладающие высокой реакционной способностью, что и используется при отверждении эпоксидных смол.

В качестве отвердителей можно применять различные активные вещества: фенолы, спирты, амины, карбоновые кислоты и их ангидриды. Наиболее часто используют амины (этилендиамин) и ангидриды кислот — фталевый ангидрид



После отверждения получаем прозрачную смолу, неплавкую и нерастворимую, с высокими механическими свойствами. Эти свой-

ства могут быть улучшены различными наполнителями (стеклопластики) (табл. 15.7).

Таблица 15.7. Некоторые свойства стеклопластиков на основе эпоксидных смол

Полимерный материал	Плотность, г/см ³	Термостойкость, К	Сопротивление на изгиб, МПа/мм ²	Пробивное напряжение, кВ/мм
Отвержденная смола ЭД5 (полиэтилен полиамин)	1,2—1,25	353	98,5	27,4
Стекловолокнит ЭД5 (отвердитель тот же)	1,9	473	530,0	24,0

Эпоксидные смолы являются основой эпоксидных клеев, применяющихся для склейки металлов и других материалов. Клеи бывают холодного и горячего отверждения и применяются в зависимости от производственных условий.

Прочность клеевых соединений довольно высокая (МН/м²):

Сталь/сталь	350
Алюминий/алюминий	440
Сталь/алюминий	440
Медь/никель	350
Медь/медь	240

Модифицированные эпоксидные смолы дают еще более высокую прочность.

15.5. ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Основным недостатком органических полимерных материалов является их небольшая термостойкость. Полимеры, в основной цепи которых нет углеродных атомов, обладают гораздо более высокой термостойкостью.

Первыми из известных элементарорганических полимеров были силиконы, открытые в 1935 г. К. А. Андриановым. В настоящее время число таких полимеров значительно возросло и сейчас решается задача создания полимеров вообще без органической составляющей — неорганических полимеров. Синтез таких веществ является сложной химической проблемой и в нашем курсе рассмотреть ее нет возможности.

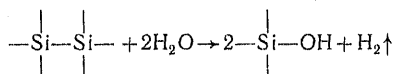
Кремнийорганические соединения и полимеры на их основе. Кремнийорганические соединения содержат органические радикалы, но основная цепь полимера состоит из атомов кремния, соединенных между собой через атомы кислорода, — силоксановая связь.

Кремний, являясь электронным аналогом углерода, отличается от него по энергии связи с атомами различных элементов, в том числе и между собственными атомами. В табл. 15.8 приведены энергии связей между атомами кремния и углерода, а также между атомами кремния и других элементов.

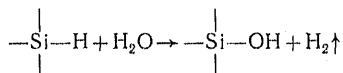
Таблица 15.8. Величина энергий связей и межатомные расстояния для атомов кремния и углерода

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Расстояние, нм	Связь	Энергия связи, кДж/моль	Расстояние, нм
Si—Si	177,0	0,130	C—C	245,0	0,154
Si—H	313	0,164	C—H	366	0,144
Si—F	596	0,154	C—F	435	0,135—0,142
Si—Cl	356	0,200	C—Cl	292	0,169—0,177
Si—C	242	0,193	—	—	—
Si—O	372	—	C—O	313	0,143

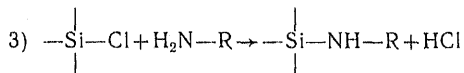
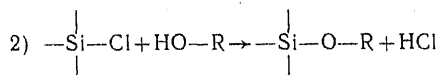
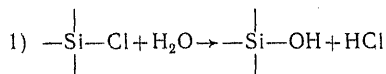
Малая энергия связи Si—Si не дает возможности для образования больших цепей между этими атомами — цепь легко диссоциирует термически и придает молекулам высокую химическую активность:



Связи Si—H также химически активны:

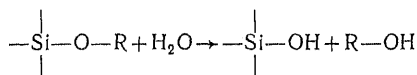


Таким образом, и они не могут служить основой для образования макромолекул полимеров. Связи SiHal также химически активны и могут вступать в различные реакции. Более устойчивы связи Si—F:

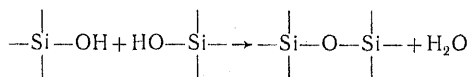


Высокая реакционная способность галидов кремния используется при синтезе полимеров: особенно гидролиз (1) и образование эфиров (2).

Связь Si—O устойчива и соединения, содержащие эту связь, химически инертны. Только воздействие HF или концентрированных щелочей (NaOH) способно ее разрушить. Соединение $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—Si—O—R} \\ \diagdown \end{array}$ может подвергаться гидролизу (омыление):



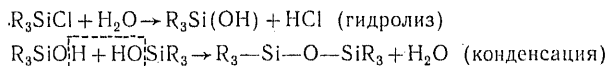
Это также используется при образовании силоксановой цепи, так как полученное соединение способно к конденсации:



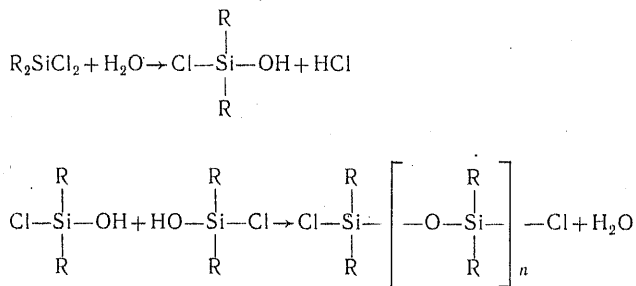
Связь Si—C достаточно устойчива и может сохраняться в полимере с силоксановой цепью. Атом углерода, входящий в состав радикала, может менять энергию связи с атомом в зависимости от строения радикала. Наиболее устойчива связь Si—C для радикала фенила ($-\text{C}_6\text{H}_5$), радикал метил ($-\text{CH}_3$) дает менее устойчивую связь.

Рассмотрим схематично процесс образования полимера с силоксановой цепью. Исходными веществами для синтеза являются хлорсиланы R—SiCl_3 ; $\text{R}_2\text{—SiCl}_2$; $\text{R}_3\text{—SiCl}$ или эфиры ортокремниевой кислоты R—Si(OR)_3 ; $\text{R}_2\text{—Si(OR)}_2$; $\text{R}_3\text{—Si(OR)}$.

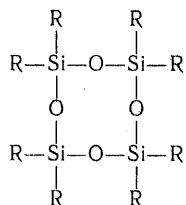
Получают полимер в две стадии — гидролизом и конденсацией, которые в зависимости от числа функциональных групп в молекулах силана протекают различно:



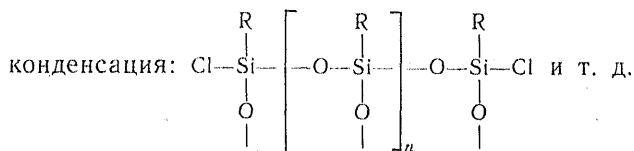
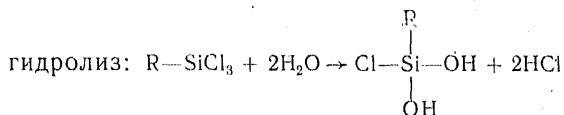
Однозамещенные хлорсиланы дают малое развитие силоксановой цепи и не приводят к синтезу полимера. Дихлорсиланы дают полимеры:



В процессе гидролиза и конденсации дихлорсиланов получают линейные полимеры, хотя возможно и образование циклов, из которых наиболее устойчив цикл



Трехзамещенные силаны дают пространственные сетчатые полимеры за счет соединения (сшивки) отдельных цепей:



Гидролиз и конденсация эфиров ортокремниевой кислоты идут аналогично рассмотренному процессу с галогенозамещенными.

Скорость гидролиза и его продуктов зависит от pH среды, температуры и количества введенной воды. При малых количествах воды получаются линейные полимеры без циклов (ациклические), при большем количестве воды возникают циклы и пространственные сетчатые полимеры.

Свойства и применение полимеров на основе кремнийорганических соединений. Жидкие полиорганосилоксаны используются в машиностроении как смазочные масла. Они более устойчивы к окислению, чем смазочные масла чисто органического происхождения, и могут работать при более высоких температурах.

Вязкость этих смазочных материалов сравнительно мало изменяется в зависимости от температуры, что удобно для эксплуатации машин. Кроме того, эти жидкости используются как рабочее тело в гидравлических передачах и приводах. Растворами жидких полиорганосилоксанов пропитывают различные материалы (бумага, шерсть, стройматериалы), придавая им высокую водостойкость, так как делают поверхность гидрофобной и несмачиваемой водой.

Смолы, лаки и эмали на основе полиорганосилоксанов весьма разнообразны по своим свойствам. Смолы служат для приготовления клеев (ВС-10Т), для склеивания металлов и приклеивания к ним изолирующих слоев (полимеры). Введение некоторого количества непредельных связей $-C=C-$ позволяет получать силиконовые каучуки, которые после вулканизации обращаются в резину. Процесс вулканизации силиконовых каучуков ведется через атомы кислорода, сшивающие между собой линейные цепи макромолекул. Кислород вводится через молекулы органических пероксидов.

Смолы используются в производстве пресс-материалов, главным образом для получения стеклопластиков.

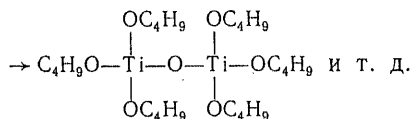
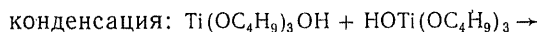
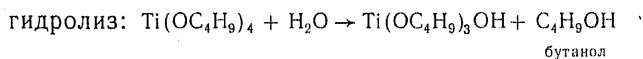
Некоторые свойства пресс-материалов приведены в табл. 15.9.

Таблица 15.9. Некоторые свойства пресс-материалов и стеклотекстолитов на основе кремнийорганических смол

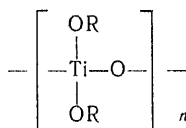
Материал	Плотность, г/см ³	Термостойкость, К	Предел прочности при изгибе, МН/м ²	Пробивное напряжение, кВ/мм
К-138-А наполнитель асбест	1,8	633	490	3
Стеклотекстолит СКМ-1	1,74	488	1370	12

Смолы, растворенные в легколетучих растворителях, представляют собой силиконовые лаки с хорошей адгезией к металлам, создающие надежную защиту от коррозии, а также обладающие изолирующими свойствами.

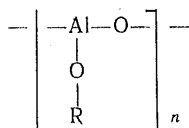
Титанорганические смолы и другие элементарорганические полимеры. Схема получения полимеров на базе титана напоминает получение кремнийорганических соединений, но только синтез полимеров идет через эфиры ортотитановой кислоты:



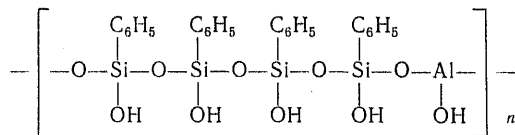
Полиорганотитанаты применяются для создания термостойких защитных покрытий, устойчивых до 700К, а с примесью алюминиевой пудры — до 900К. Общая формула этих соединений



Аналогичные соединения можно получить на базе Al:



Весьма перспективными материалами являются полимеры, содержащие несколько различных атомов, объединенных в одну общую цепь, замкнутую через кислородные атомы. Например, полиалюмофенилсилоксан имеет следующую структуру элементарного звена:



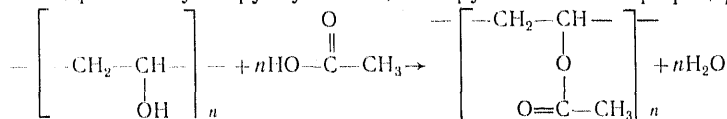
Молекулярная масса около 10 000. Термостойкость — до 800К. Полимеры, содержащие кроме атомов кремния в цепи атомы титана, обладают еще большей термостойкостью.

15.6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Полимеры представляют собой сложные системы, построенные из макромолекул, взаимодействующих между собой, а макромолекулы состоят из повторяющихся одинаковых звеньев, соединенных химическими связями.

Наиболее определенной частью такой сложной системы является звено, всегда имеющее одинаковое строение, постоянное число атомов и определенную молекулярную массу. Молекулярная масса полимера является статистической величиной, так как степень полимеризации может меняться в широких пределах (рис. 223).

В химическом отношении полимеры имеют двойственный характер, так как следует различать химические взаимодействия отдельных звеньев и химическое взаимодействие макромолекул. Макромолекула поливинилового спирта содержит в элементарных звеньях гидроксильную группу —ОН, которую можно этерифицировать:



Процесс частичной этерификации отдельных звеньев приведет к изменению свойств полимера (понижит химическую активность), но не изменит степени полимеризации. На таких реакциях основаны методы модификации естественных (целлюлоза) и синтетических полимеров.

Реакции макромолекул выходят за пределы одного звена и обычно приводят к изменению степени полимеризации и к радикальным изменениям свойств полимеров в целом. Так, процесс отверждения небольшим количеством отвердителя резко изменяет свойства полимера, укрупняя макромолекулы и даже изменяя систему линейного полимера на пространственную, к которой трудно применить термин макромолекула и тем более молекулярная масса.

Простым примером можно иллюстрировать количественные соотношения при такого типа реакциях. Рассмотрим взаимодействие поликарбоновых кислот с металлами:

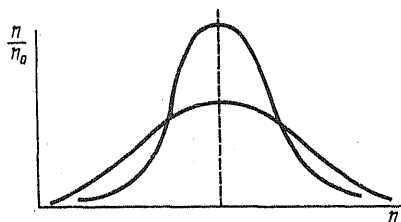
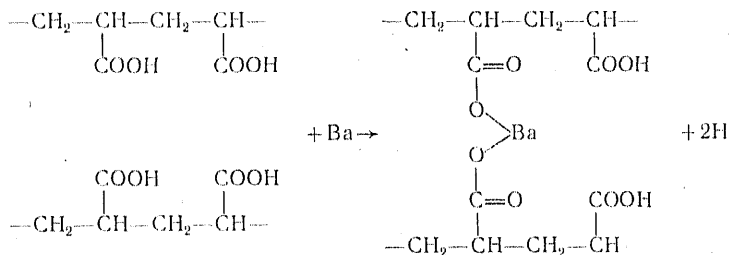
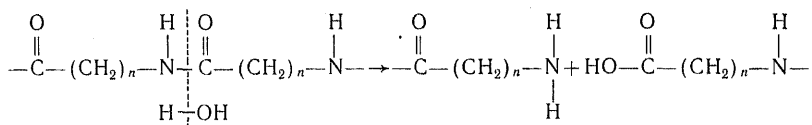


Рис. 223. Распределение степени полимеризации в реальных полимерах

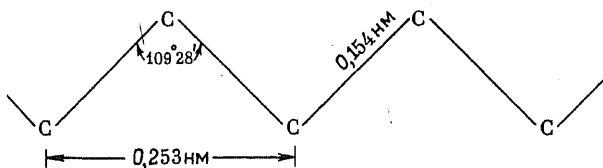
В этом случае n — степень полимеризации — удвоилось, а соотношения масс составляют приблизительно $10^6:137$, т. е. количество металла ничтожно мало. Но и процессы химической деструкции не требуют больших масс реагентов. Рассмотрим расщепление водой макромолекулы полиамида в определенных условиях:



Произошел разрыв цепи, степень полимеризации понизилась в два раза, а соотношение масс реагентов ничтожно мало: $10^5:18$.

Эти примеры указывают на большую изменчивость свойств полимеров от незначительных количеств тех или иных активных веществ и в то же время на необходимость точного соблюдения технологии производства полимерных материалов для обеспечения их постоянных свойств.

По физическому строению полимеры также очень сложны. Цепь углеродных атомов, даже в простейшем случае полиэтилена, представляет собой пространственную спираль с шагом $0,253$ нм с меняющимся направлением оси: постоянными величинами будут углы между связями $109^\circ 28'$ и расстояния между атомами $0,154$ нм:



Взаимная ориентация звеньев $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$ — не безразлична, а энергетически выгодны только несколько положений.

При наличии замещенных групп в этой цепи углеродных атомов появляется дополнительное усложнение цепи, зависящее от их ориентации. На рис. 224 показано различное пространственное расположение заместителей и приведены типы линейных изомеров.

Строение цепи сказывается на свойствах полимеров, и наиболее устойчивые и хорошие свойства имеют полимеры с синдиотактическим или стереорегулярным строением цепи. При наличии двух замещенных строение цепи усложняется еще больше. Формы и пространственное расположение цепей (укладка) при образовании макромолекул также весьма сложны и многообразны. Возможность изменения способа (распрямление цепи) и определяет эластические и пластические свойства полимеров.

Макромолекулы взаимодействуют друг с другом силами межмолекулярного сцепления, сильно зависящими от строения цепей и содержания в них групп, замещающих водородные атомы. Значе-

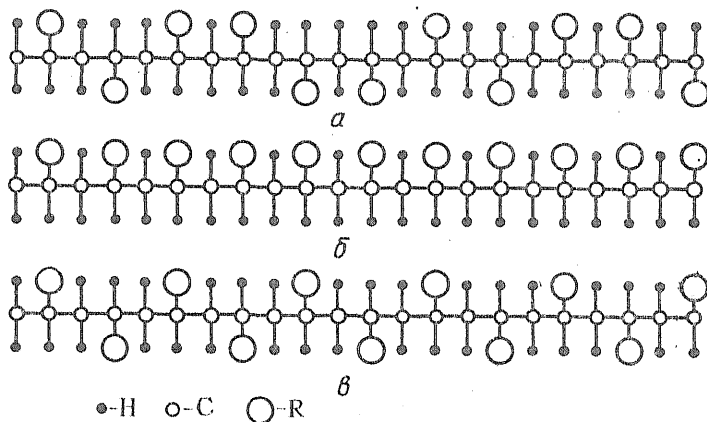


Рис. 224. Типы линейных полимеров в зависимости от расположения замещающих групп:
a — атактический; *б* — изотактический; *в* — синдиотактический или стереорегулярный (R — органический радикал)

ния энергий межмолекулярного взаимодействия приведены для некоторых линейных полимеров в табл. 15.10 (Б. В. Дерягин).

Т а б л и ц а 15.10. Энергия межмолекулярного взаимодействия

Полимер	Формула	Энергия, кДж/моль
Полиэтилен	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ CH ₃	4 180
Полипропилен	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ CH ₃	5 016
Полистирол	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ C ₆ H ₅	8 360
Полиметилметакрилат («плексиглас»)	$\text{—CH}_2\text{—C—}$ CH ₃ CH ₃ O—C=O	13 376

Взаимодействие макромолекул приводит к упорядоченному их расположению (ассоциаты), и в конечном итоге полимеры могут переходить в упорядоченное состояние — кристаллическое. Взаимодействие макромолекул между собой создает так называемую надмолекулярную структуру, также влияющую на свойства полимерных материалов (В. А. Каргин).

Кристаллическое строение полимерных материалов своеобразно, так как при охлаждении жидких полимеров чрезвычайно высокая вязкость жидкости затрудняет процесс кристаллизации и можно говорить только о степени кристалличности полимера, в котором кристаллы объединены аморфным полимерным веществом. Типы

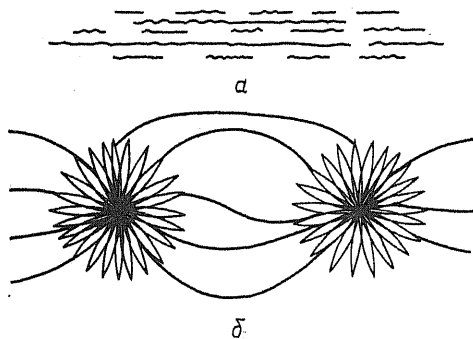


Рис. 225. Две схемы кристаллизации полимеров:

a — фибрилльные (пачечная структура); *b* — глобулярные кристаллы (сферолиты)

кристаллических образований в полимерах различны: при пачечной ориентации макромолекул возникают главным образом кристаллы фибриллярного типа, т. е. в виде вытянутых нитей, видимых на репликах в электронном микроскопе; другая форма кристаллов — сферолиты различного строения, обладающие общим центром (рис. 225).

Отдельные виды кристаллических образований связаны между собой аморфной массой полимера.

Тепловое движение в полимерах весьма сложное и может быть сведено условно к четырем различным видам: 1) колебания по валентным связям — по углу и по длине связи; 2) вращение замещающих групп; 3) колебания по всей цепи, связанные с ее удлинением или сжатием; 4) смещение макромолекул относительно друг друга.

Первый вид движения может создавать упругие деформации в полимере и обладает малой энергией активации A_1 . Второй вид — вращение замещающих групп — затруднен в большей степени ($A_2 > A_1$), но тоже приводит лишь к упругим деформациям. Третий вид теплового движения (распределение всей цепи) обладает значительной энергией активации ($A_3 \gg A_2$) и приводит к новому виду деформаций — упругоэластическим деформациям, величина которых может достигать 200 процентов и более (резина). Упругоэластические деформации развиваются во времени и характерны только для полимеров. Последний вид теплового движения имеет высокую энергию активации ($A_4 \gg A_3$) и может заметно развиваться только при высоких температурах — вязкотекучее состояние, в результате которого получают пластические деформации.

Тепловое движение в полимерах вызывает явление релаксации.

Релаксация — способность системы приходиться в прежнее устойчивое состояние после снятия возмущающего действия или в новое устойчивое состояние после наложения возмущающего действия.

Время, необходимое для таких переходов, называют *временем релаксации* τ . Время релаксации является функцией температуры:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{A}{RT}},$$

где τ — время релаксации; τ_0 — константа; A — энергия активации; T — температура.

Явления релаксации особенно характерны для полимеров, так как для простых систем (газы, жидкости) время релаксации очень мало и этими явлениями можно пренебречь, а у твердых тел (металлы) оно очень велико и явления релаксации начинают проявлять себя только при весьма высоких температурах (текучесть и длительная прочность металлов).

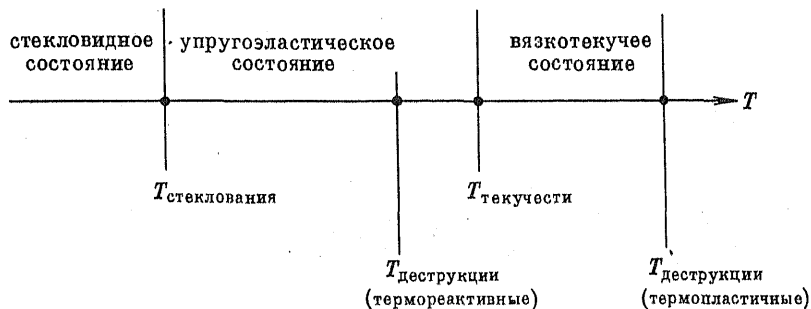
Различное развитие явлений релаксации позволяет для линейных полимеров выделить три их возможных состояния:

1) стекловидное, отвечающее низким температурам, при которых пластические и упругоэластические деформации практически запрещены и возможны лишь упругие деформации (хрупкое разрушение);

2) упругоэластическое, при котором возможны большие деформации, при снятии напряжения постепенно исчезающие;

3) вязкотекучее, характерное пластическими деформациями, сохраняющимися после снятия нагрузки (остаточные).

Эти три состояния линейного полимера располагаются между двумя температурными зонами: температура стеклования и температура текучести.




Так как температуры стеклования и текучести зависят от строения макромолекул полимера, то полимеры, обладающие сложной цепью, могут и не переходить в вязкотекучее состояние, так как температура текучести для них выше температуры деструкции, т. е. их термического химического распада. Такие полимеры называются *термореактивными* в отличие от *термопластичных*, способных переходить несколько раз из одного состояния в другое без химического разрушения.

Как правило, температура стеклования тем ниже, чем проще строение основной цепи полимера (табл. 15.11).

Свойства полимеров изменяются в широких пределах при добавлении пластификаторов или веществ, частично или полностью растворяющих полимер и растворяющихся в нем. Они расклинивают макромолекулы полимера, снижая энергию межмолекулярного взаимодействия (табл. 15.11), поэтому уменьшается время релаксации и снижаются температуры стеклования и текучести.

Свойства полимеров зависят также от наличия механических воздействий и времени (старение).

Таблица 15.11. Температуры стеклования некоторых карбоцепных полимеров

Полимер	Формула	Температура стеклования, °С
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-80
Полиизобутилен	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-$	-70
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{ }{\text{C}}}-$	-17
Полибутилметакрилат	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{C}=\text{O}}{ }{\text{C}}}-$	+30
Полистирол	$-\text{CH}_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{C}}}-$ 	+80

Механические свойства полимеров. Полимеры по своим механическим свойствам отличаются от остальных твердых и квазитвердых тел (стекла) ввиду сильно проявляющихся релаксационных явлений. Закон нормальной упругости Гука (см. гл. 10) к ним мало применим, так как относительная деформация зависит от многих переменных:

$$\varepsilon = f(T, \sigma, t),$$

где ε — относительная деформация, T — температура, σ — напряжение, t — время. Наибольшее влияние оказывает температура, изменяя состояние линейного полимера. На рис. 226 представлена обобщенная зависимость $\varepsilon = f(T)$ при постоянном напряжении σ и времени нагружения t . Как видно из термомеханической кривой, остаточные пластические деформации возникают при температурах выше температуры текучести.

Однако это явление сложнее потому, что релаксация возможна и при низких температурах, но она требует большого времени — при длительном нагружении полимеров наблюдается крип (текучесть). На рис. 227 показано появление остаточной деформации при низких температурах (а) и при высоких температурах вблизи температуры текучести (б). Упругая деформация возникает практически мгновенно и исчезает также, нарастание пластических и упругоэластических деформаций совершается во времени. Механические свойства полимеров зависят от их строения и в первую

очередь от величины цепи, определяемой степенью полимеризации n . На рис. 228 приведена зависимость предела прочности при растяжении от степени полимеризации n .

Механические свойства зависят также от взаимной ориентации и общей направленности макромолекул полимера. Так, например, материалы малой толщины — нити и пленки обладают повышенной механической прочностью. Это свойство наблюдается не только для полимеров, но и для других веществ аморфного (стекла) и кристаллического строения. В полимерах эта ориентация может быть вызвана механическими напряжениями (одноосными и двухосными). Это, например, используется для упрочнения нитей капрона путем их предварительного вытягивания.

Наличие кристаллических образований в полимерах, как правило, нежелательно, так как наряду с повышением прочности резко снижается пластичность материала.

Механические свойства полимеров изменяются при производстве пластических масс, особенно текстолитов и стеклотекстолитов. Введение пластификаторов сильно снижает прочность и увеличивает пластичность; с другой стороны, пластификаторы помогают полимерам распределяться тонкими слоями между частицами (волокнами) наполнителя, и после отверждения, происходящего одновременно с удалением значительной части пластификатора («выпотевание» за счет резкого понижения растворимости полимера), прочность значительно возрастает, приближаясь к прочности металлических материалов, а иногда и превосходит ее.

На прочность пластмасс влияет адгезия полимера к материалу наполнителя. Адгезия полимера к материалу поверхностей определяет прочность клеевых соединений.

Старение полимеров. Изменение свойств полимеров во времени называется старением. Процесс старения проявляется

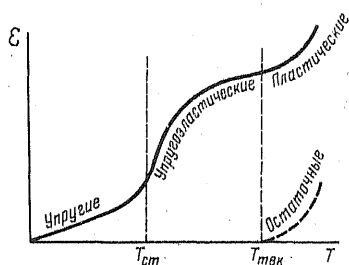


Рис. 226. Термомеханическая кривая ($\sigma = \text{const}$; $\dot{\epsilon} = \text{const}$)

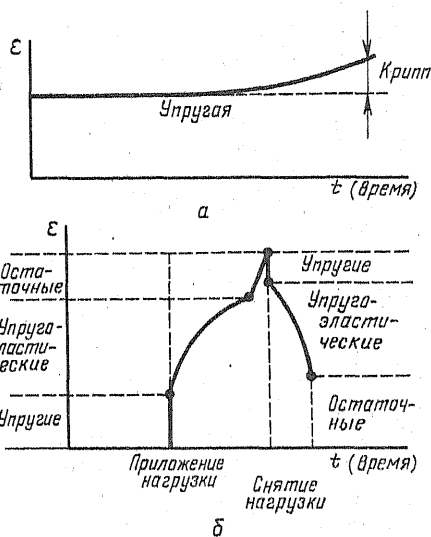


Рис. 227. Текущность полимеров в различных температурных условиях:

а — ниже температуры стеклования; б — вблизи температуры текучести ($\sigma = \text{const}$; $\dot{\epsilon} = \text{const}$)

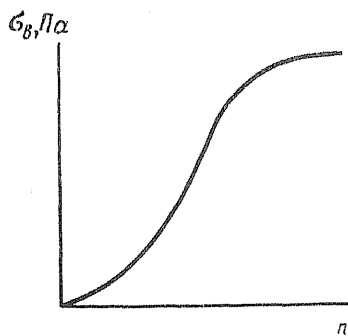


Рис. 228. Влияние степени полимеризации на временное сопротивление на разрыв σ_b

у всех полимерных материалов. Характерно повышение хрупкости, особенно для пленок и материалов с сильно развитой поверхностью. Могут изменяться также и электрические свойства. Процессы старения полимерных материалов вызываются изменением их строения или состава:

- 1) постепенное увеличение коэффициента полимеризации;
- 2) увеличение размеров кристаллических образований;
- 3) продолжение процесса сшивки цепей и образование пространственных сеток;
- 4) окисление и другие химические взаимодействия со средой.

Особенно сильно развиваются эти процессы при повышенных температурах, под действием света и при механических нагрузках. В настоящее время разработаны антиоксиданты для снижения окисляемости полимеров и вещества, понижающие действие поглощения света (фотоокисление).

На рис. 229 показано влияние антиоксидантов на процесс окисления полиэтилена при 400К, а на рис. 230 — изменение скорости фотоокисления полиэтилена добавлением к нему оксида цинка или тонкодисперсной сажи.

Высокополимеры представляют собой очень большой ассортимент ценных конструкционных материалов для изготовления машин и приборов. Их прочностные свойства, электрические характеристики, антифрикционные свойства привлекают внимание конструкторов. Применение полимерных материалов в машиностроении требует знания их свойств и их изменчивости в зависимости от условий эксплуатации.

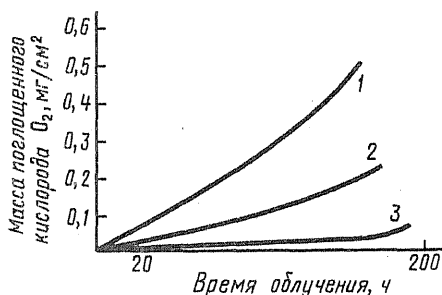


Рис. 229. Влияние антиоксиданта на процесс окисления полиэтилена:
1 — без антиоксиданта; 2 — 0,05% антиоксиданта; 3 — 0,2% антиоксиданта

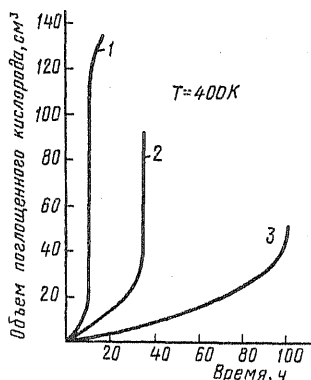


Рис. 230. Влияние добавок на скорость фотоокисления:
1 — без добавок; 2 — 2% оксида цинка; 3 — 2% сажи

Электрические свойства полимеров. Основное применение полимеров в электротехнических устройствах определяется их диэлектрическими свойствами. Современная электротехника и радиоэлектроника применяют токи и напряжения большой величины, причем напряжения меняются от постоянного значения ($f = 0$) до сверхвысоких частот (СВЧ). Поэтому требования к электроизоляционным материалам в последнее время значительно возросли.

Свойства полимерных материалов определяются составом элементарных звеньев и общим строением полимера, зависящим от внешних условий — температуры, влажности, а также от условий эксплуатации: тока, напряжения и их частоты. Основные свойства полимеров, важные для электро- и радиотехнической промышленности, — это термостойкость; влагопоглощение, склонность к поляризации, ведущей к потерям; диэлектрическая проницаемость; устойчивость к воздействию окружающей среды и к радиоактивному излучению.

Так, например, применение термоустойчивых силиконовых лаков (изоляция) в электродвигателях позволило снизить их массу и габариты, так как интервал рабочих температур значительно расширился ($210 \div 430\text{K}$) и двигатели теперь устойчиво работают при тех температурах, при которых они с изоляцией из шеллачного лака «горели».

Влагопоглощение, снижающее все электрические свойства, зависит главным образом от состава полимера. Полимеры, не содержащие полярных групп, обладают малым влагопоглощением, малой диэлектрической проницаемостью, не поляризуются и, таким образом, поглощают мало энергии и их свойства более стабильны, так как они не нагреваются в процессе работы. Поглощение энергии диэлектрическими материалами характеризуется тангенсом угла потерь ($\text{tg } \delta$) по векторной диаграмме для реального конденсатора:

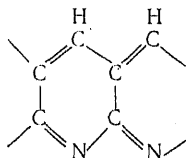
$$\text{tg } \delta = \frac{I_{\text{акт}}}{I_{\text{реакт}}} \quad (\text{при } f = 50 \cdot 10^4 \text{ Гц}).$$

Причем I реактивное включает в себя и I абсорбированное, т. е. и потери в диэлектрике. Потери в полимерных диэлектриках сильно зависят от частоты, и далеко не все полимеры могут применяться при СВЧ. Связь этих характеристик со строением полимера можно проследить по табл. 15.12, в которой приведено только ограниченное число полимеров для иллюстрации (эти данные для многих полимеров имеются в специальной справочной литературе). Радиоактивное излучение влияет и на физико-механические и на электрические свойства, но в меньшей степени подвержены этому воздействию полимеры, содержащие циклы бензольных колец. Полимеры, содержащие сопряженные двойные связи не только между атомами углерода, но и азота, обладают полупроводниковыми свойствами. Некоторые полимеры получают свойства полупроводников в результате соответствующей тепловой обработки —

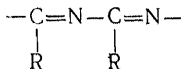
Т а б л и ц а 15.12. Некоторые диэлектрические свойства полимеров

Полимер	Водопоглощение за 24 ч, % (мас.)	Диэлектрическая проницаемость ϵ при 50 Гц	$\lg \delta$ при $f = 50 \cdot 10^4$ Гц
Не полярные			
Полиэтилен	0,01	2,3	1—5
Полистирол	0,04	2,5	1—6
Фторопласт-4	0,00	2,2	1—2
Полярные			
Полихлорвинил	0,1	3,5	300—800
Полиметилметакрилат (органическое стекло)	0,35	4,0	200—800
Полиамиды	1,5	3,5	150—350
Фенолформальдегидные смолы	0,1	5,5	60—100

пиролизаты. Примером такого полимера может служить полиакрилонитрил:



Система сопряженных двойных связей может быть и линейной: полиацетилен $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$; полинитрил



Могут быть полимерные полупроводники с бензольными циклами, например полифенилен, для которого энергия активации составляет 0,44 эВ, а проводимость $10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Вопросы и задачи

1. Каким путем можно сообщить энергию активации при реакциях полимеризации?
2. В чем различие между каучуком и резинами, приготовленными из них?
3. Почему при синтезе полимеров методом поликонденсации в составе молекул должно быть по меньшей мере две функциональные группы, способные к конденсации, или два активизированных атома углерода в составе бензольного кольца?
4. В чем заключается явление релаксации в полимерах и как оно влияет на свойства этих материалов?
5. Что такое олигомеры и какое применение они имеют в машиностроении?

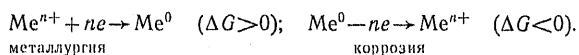
Глава шестнадцатая

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ.

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛОВ

16.1. ВВЕДЕНИЕ

Получение металлов из их природных соединений всегда сопровождается значительной затратой энергии. Исключения составляют только металлы, встречающиеся в природе в свободном виде: золото, серебро, платина, ртуть. Энергия, затраченная на получение металлов, накапливается в них как свободная энергия Гиббса и делает их химически активными веществами, переходящими в результате взаимодействия с окружающей средой в состояние положительно заряженных ионов:



Самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате взаимодействия с окружающей средой, происходящий с выделением энергии и рассеиванием вещества (рост энтропии), называется *коррозией*. Коррозионные процессы протекают необратимо в соответствии со вторым началом термодинамики (см. гл. 6).

Медленное выделение тепловой энергии почти без повышения температуры или электрической энергии с ничтожно малыми разностями потенциалов не дает возможности использовать выделяющуюся энергию — происходит рассеивание энергии (рост тепловой части энтропии). Продукты коррозии, как правило, рассеиваются в процессе эксплуатации металлических конструкций, что ведет к росту энтропии (концентрационная часть энтропии). Необратимые коррозионные процессы наносят большой вред народному хозяйству.

Создан Международный институт коррозии и защиты металлов, координирующий работы в этой области, ведущиеся во всех странах, СССР является активным членом этой организации. Подсчитано, что около 20% ежегодной выплавки металлов расходуется в коррозионных процессах. Большой вред приносит коррозия в машиностроении, так как из-за коррозионного разрушения какой-нибудь одной детали может выйти из строя машина, стоящая нередко десятки и сотни тысяч рублей. Коррозия снижает точность показаний приборов и стабильность их работы во времени. Незначительная коррозия электрического контакта приводит к отказу при его включении. Меры борьбы с коррозионными процессами являются актуальной задачей современной техники.

Виды коррозионных разрушений. Изменение поверхности металла в результате коррозионных процессов может быть различным

в зависимости от свойств металла и коррозионной среды. На их развитие очень сильно влияет механическая напряженность металла. Виды коррозионных разрушений металла показаны на рис. 231.

Наиболее опасной является местная коррозия, которая при малой общей коррозии в отдельных местах может создать резкую концентрацию механических напряжений, в свою очередь содействующих дальнейшему разрушению металла.

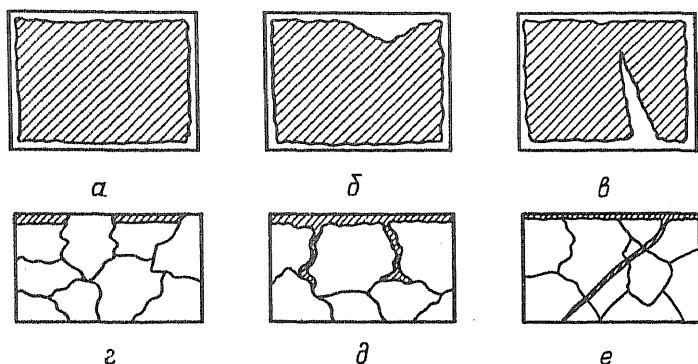


Рис. 231. Виды коррозионных разрушений:

макроскопические дефекты: а — равномерная коррозия; б — местная; в — пitting; микроскопические дефекты: г — селективная коррозия; д — интеркристаллитная; е — транскристаллитная

Выявляемые микроскопическим исследованием коррозионные разрушения все опасны и особенно интеркристаллитная коррозия, ослабляющая связь между металлическими зернами, и транскристаллитная коррозия, возникающая под действием механических напряжений и приводящая к развитию трещин. Наименее опасна селективная коррозия — результат травления стали при сохранении карбидных зерен (цементит, мартенсит) или потеря цинка из латуней.

Типы коррозионных процессов. Часто одни и те же типы коррозионных разрушений металла могут быть вызваны разными процессами коррозии. Коррозионные процессы бывает трудно отнести только к какому-либо определенному типу, так как они нередко происходят одновременно (атмосферная коррозия). По природе гетерогенных процессов взаимодействия окружающей среды с металлами эти процессы можно разделить на два основных типа.

1. Химическая коррозия, развивающаяся в отсутствие электролитов. Она протекает главным образом при температурах, исключая возможность образования насыщенного пара воды, — *высокотемпературная* или *газовая коррозия*. Этот же вид коррозии может возникать и в неводных органических средах (галогенозамещенные, тиосоединения и т. д.).

2. Электрохимическая коррозия, идущая в электролитной среде

под действием внутренних микро- или макрогальванических пар или внешней разности потенциалов.

Оба типа коррозионных процессов определяются термодинамически изменением свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -\Delta \epsilon^0 n F. \quad (16.1)$$

Процессы высокотемпературной химической коррозии определяются константой равновесия обратимых гетерогенных реакций, и для их исследования мы используем первую часть равенства (16.1).

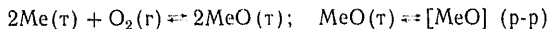
Для исследования процессов электрохимической коррозии необходимо рассматривать выражение ΔG^0 , содержащее разность потенциалов и величину заряда, перенесенного растворяющимся веществом, т. е. электрическую работу.

Кроме термодинамической вероятности процесса необходимо рассматривать кинетику процесса, так как она определяет долговечность и надежность машин и конструкций, работающих в коррозионных средах.

Существенно влияет на коррозионные процессы уровень внешних или внутренних (остаточных) напряжений и их распределение в металле изделия. На коррозию сталей и других металлов, особенно в контакте с грунтом (землей), могут влиять продукты жизнедеятельности микроорганизмов, значительно ускоряющие процессы коррозии.

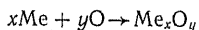
16.2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Химической коррозии подвержены детали и узлы машин, работающих при высоких температурах, — двигатели поршневого и турбинного типа, ракетные двигатели и т. п. Химическое сродство большинства металлов к кислороду при высоких температурах почти неограниченно, так как оксиды всех технически важных металлов способны растворяться в металлах и уходить из равновесной системы:



В этих условиях окисление всегда возможно, но наряду с растворением оксида появляется и оксидный слой на поверхности металла, который может тормозить процесс окисления.

Скорость окисления металла зависит от скорости собственно химической реакции и скорости диффузии окислителя через пленку, а поэтому защитное действие пленки тем выше, чем лучше ее сплошность и ниже диффузионная способность. Сплошность пленки, образующейся на поверхности металла, можно оценить по отношению объема образовавшегося оксида или другого какого-либо соединения к объему израсходованного на образование этого оксида металла (фактор Пиллинга — Бэдвордса). Рассмотрим реакцию окисления металла:



объем полученного оксида:

$$v_{Me_xO_y} = \frac{M_{Me_xO_y}}{\rho_{Me_xO_y}},$$

где $M_{Me_xO_y}$ — молекулярная масса; $\rho_{Me_xO_y}$ — плотность; объем израсходованного металла:

$$v_{Me} = \frac{x A_{Me}}{\rho_{Me}},$$

где A_{Me} — атомная масса; ρ_{Me} — плотность; отсюда

$$\alpha = \frac{v_{Me_xO_y}}{v_{Me}} = \frac{M_{Me_xO_y} \rho_{Me}}{x A_{Me} \rho_{Me_xO_y}}. \quad (16.2)$$

Коэффициент α (фактор Пиллинга — Бэдвордса) у разных металлов имеет разные значения (табл. 16.1).

Таблица 16.1. Значение коэффициента α для некоторых металлов

Металл	Оксид	α	Металл	Оксид	α
Mg	MgO	0,79	Zn	ZnO	1,58
Pb	PbO	1,15	Zr	ZrO ₂	1,60
Cd	CdO	1,27	Be	BeO	1,67
Al	Al ₂ O ₃	1,31	Cu	Cu ₂ O	1,67
Sn	SnO ₂	1,33	Cu	CuO	1,74
Ni	NiO	1,52	Ti	Ti ₂ O ₃	1,76
Nb	NbO	1,57	Cr	Cr ₂ O ₃	2,02
Nb	Nb ₂ O ₃	2,81			

Металлы, у которых $\alpha < 1$, не могут создавать сплошные оксидные слои, и через несплошности в слое (трещины) кислород свободно проникает к поверхности металла.

Сплошные и устойчивые оксидные слои образуются при $\alpha = 1,2—1,6$, но при больших значениях α пленки получаются несплошные, легко отделяющиеся от поверхности металла (железная окалина) в результате возникающих внутренних напряжений.

Фактор Пиллинга — Бэдвордса дает очень приближенную оценку, так как состав оксидных слоев имеет большую широту области гомогенности, что отражается и на плотности оксида. Так, например, для хрома $\alpha = 2,02$ (по чистым фазам), но пленка оксида, образующегося на нем, весьма устойчива к действию окружающей среды. Толщина оксидной пленки на поверхности металла меняется в зависимости от времени. При низких температурах толщина пленки изменяется по логарифмическому закону и асимптотически приближается к некоторой постоянной величине

$$\delta = \delta_0 (1 - e^{-kSt}), \quad (16.3)$$

где δ — толщина пленки; δ_0 — постоянная предельная величина; k — константа скорости гетерогенной реакции; S — поверхность

раздела ($l \text{ см}^2$); t — время. При $t \rightarrow \infty$ $\delta \rightarrow \delta_0$. Уравнение (16.3) есть кинетическое уравнение для гетерогенной реакции, в которой площадь контакта не изменяется со временем (гл. 5). В рассмотренном случае лимитирующим фактором является скорость реакции, а не диффузия.

При больших температурах четко выявляется параболический закон роста, т. е. затухание диффузии с ростом толщины слоя. В этом случае лимитирующим процессом является уже диффузия, но не скорость химической реакции, а условия диффузии можно определить соотношением

$$\delta \text{grad } C = \text{const}, \quad (16.4)$$

где δ — толщина оксидного слоя; $\text{grad } C$ — градиент концентрации кислорода по толщине пленки. После соответствующих преобразований уравнения диффузии и его интегрирования получаем закон роста пленки:

$$\delta^2 = \frac{2D_T P M}{\rho} t, \quad (16.5)$$

где D_T — коэффициент диффузии; $P = \delta \text{grad } C$; M — молекулярная масса оксида; ρ — плотность оксида.

Если пленка оксида такова, что кислород в ней обладает высокой диффузионной способностью при высоких температурах, можно считать $\text{grad } C = \text{const}$. В этом случае возникает линейный закон роста пленки:

$$\delta = \frac{M}{\rho} D_T \text{grad } C t. \quad (16.6)$$

Различные законы роста оксидных пленок на металлах в зависимости от времени показаны на рис. 232.

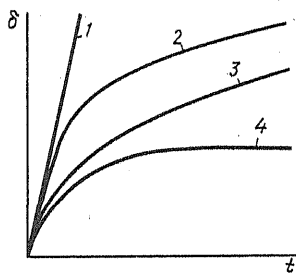


Рис. 232. Изменение толщины оксидного слоя по времени:

1 — линейный закон; 2 — сложнопараболический закон; 3 — параболический закон; 4 — логарифмический закон

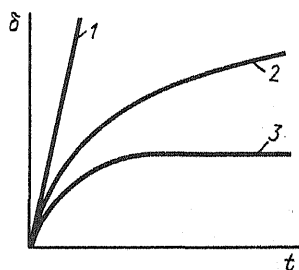


Рис. 233. Изменение закона роста пленки на титане в зависимости от температуры:

1 — $T > 1123 \text{ К}$; 2 — $T = 900 - 1100 \text{ К}$; 3 — $T < 623 \text{ К}$

В зависимости от температуры для одного и того же окисляющегося металла проявляются различные законы роста пленки оксида. Например, для титана при низких температурах выпол-

няется логарифмический закон роста пленки; она пассивирует его очень стабильно. При 900—1100К он окисляется уже по параболическому закону, т. е. пассивируется частично, а при более высоких температурах окисляется по линейному закону, т. е. пленка оксидов перестает быть защитной (Н. Д. Томашев) (рис. 233).

Строение оксидных пленок очень сложно и зависит от характера образующихся между металлом и кислородом соединений и процессов диффузии. Процессы диффузии в оксидных слоях могут происходить за счет перемещения ионов кислорода O^{2-} от газовой фазы по направлению к металлу или ионов Me^+ в противоположном направлении. Ионы перемещаются по вакансиям в кристаллических решетках оксидов.

Если в толще образовавшейся пленки преимущественно движутся ионы O^{2-} , то это приводит к утолщению пленки за счет уменьшения толщины металла, т. е. общая толщина корродирующего образца практически не изменяется.

Наоборот, если преимущественно перемещаются ионы Me^+ , то пленка растет в направлении газовой фазы (O_2) и размер корродирующего образца растет (рис. 234).

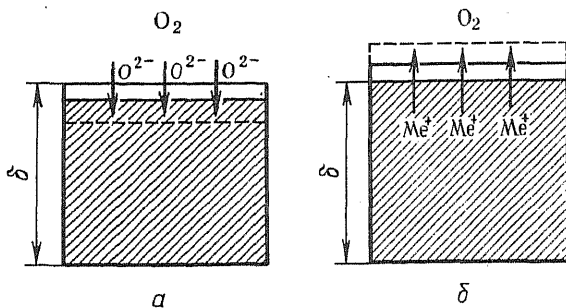


Рис. 234. Схема роста оксидного слоя на поверхности металла:

а — преимущественная диффузия O^{2-} ; б — преимущественная диффузия Me^+

Может быть и промежуточный случай — одновременного движения ионов O^{2-} и Me^+ , что вызывает рост пленки в обоих направлениях. Диффузия ионов создает неравномерное электрическое поле вблизи поверхности металла.

Оксидные, нитридные и другие пленки на металлах обычно приобретают свойства полупроводимости.

Сложный теоретический вопрос о развитии оксидных и иных слоев на поверхности металлов имеет практическое значение в технологии машиностроения, так как изменение размеров деталей после их оксидирования необходимо учитывать (допуск на обработку).

У металлов с переменной степенью окисления строение пленки по толщине неодинаковое. На рис. 235 показано строение пленки на железе (а) и постепенный переход кристаллической структуры от α -Fe до Fe_3O_4 (б), обеспечивающий прочную связь оксидного слоя с металлом (вороненая сталь).

Наилучшие по стойкости оксидные пленки обладают структурой шпинелей $RO \cdot R_2O_3$ (см. гл. 12); образуясь на поверхности сплавов (IX18H9), они служат надежной защитой от коррозии ($FeO \cdot Cr_2O_3$ или $NiO \cdot Cr_2O_3$).

Практически вообще не пассивируются при высоких температурах d -металлы с высокими степенями окисления, образующие летучие оксиды: Mo, W, Nb, Ta, Re. Температуры кипения их оксидов ниже температур плавления соответствующих металлов, и поэтому оксиды улетают в газовую фазу, обнажая поверхность металла для дальнейшего окисления.

В табл. 16.2 приведены некоторые данные по летучести высших оксидов и хлоридов. Эти данные показывают, почему присутствие хлора в газовой среде так губительно действует на металлы.

Таблица 16.2. Свойства высших оксидов и галидов d -металлов

Металл	Температура плавления, К	Оксид	Температура, К		Хлорид	Температура, К	
			плавления	кипения		плавления	кипения
Ti	1941	TiO ₂	2115	2943	TiCl ₄	250	409
Zr	2128	ZrO ₂	2973	4573	ZrCl ₄	Возг.	604
V	2099	V ₂ O ₅	943	2573	VCl ₄	245	421,5
Nb	2741	Nb ₂ O ₅	2738	—	NbCl ₅	467	513,5
Cr	2123	Cr ₂ O ₃	разлаг.	—	—	—	—
Mo	2894	MoO ₃	1068	1733	MoCl ₅	467	541
W	3663	WO ₃	1748	2203	WCl ₆	548	619,5
Mn	1520	Mn ₂ O ₇	разлаг.	—	—	—	—
Re	3448	Re ₂ O ₇	569	635	ReF ₇ *	291,8	320,6

* Хлорид ReCl₅ легко возгоняется с разложением.

Конструкционные металлы, работающие в области высоких температур, должны обладать жаропрочностью и жаростойкостью.

Жаропрочность — способность сохранять длительную прочность в области высоких температур (длительная прочность — это напряжение, при котором деформация не зависит от времени).

Таковыми металлами являются вольфрам, молибден, ниобий и их сплавы, некоторые составы титана (β -сплавы) и нихромы.

Жаростойкость — способность сопротивляться окислению в области высоких температур. Такими свойствами обладают нихромы, оксидный слой которых защищает их от окисления.

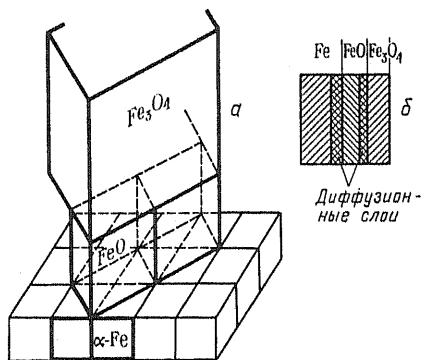
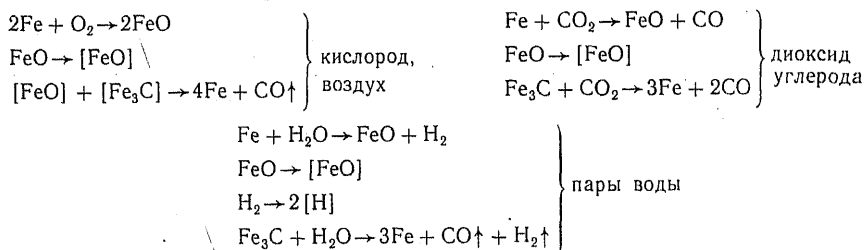


Рис. 235. Рост оксидной пленки на железе (а); строение диффузионных слоев (б)

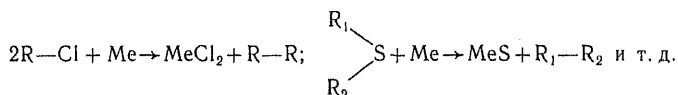
Все тугоплавкие металлы (W, Mo, Re, Ta, Nb) жаростойкостью не обладают. Их можно использовать только в вакууме или в среде инертного газа. Жаростойкость их можно повысить специальным легированием.

Изменение состава металла в результате газовой коррозии. Если образование оксидного слоя при высокой температуре сопровождается интенсивной диффузией кислорода внутрь металла, то это приводит к изменению его состава за счет окисления легирующих компонентов. Особенно это заметно на конструкционных сталях, в поверхностных слоях которых происходит окисление углерода — ферритная полоска, образование которой сопровождается потерей прочности, особенно для тонкостенных изделий. Взаимодействие сталей с окисляющими средами можно представить в виде следующих уравнений:



Последний случай — наиболее опасный, так как водород, растворяясь в стали, создает повышенную хрупкость металла. При тонкостенных конструкциях это влияние газовой коррозии на снижение прочности особенно заметно.

Химическая коррозия в неводных средах. Эти процессы характерны для эксплуатации химико-технологического оборудования. Несмотря на сложность их развития, в принципе они представляют собой обычные гетерогенные химические реакции:



(где R — органические радикалы).

Разрыв ковалентных связей и переход их в ионные легче совершается при повышенных температурах. Особенно легко перестройка связей идет в присутствии следов воды. Последнее обстоятельство имеет место при коррозии питательной аппаратуры двигателей внутреннего сгорания (плунжерные пары, форсунки), работающих на топливе с примесями сернистых соединений.

16.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНУТРЕННИХ МАКРО- И МИКРОГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПАР

Раньше электрохимическую коррозию называли гальванической коррозией, так как разрушение металла происходит под действием возникающих гальванических пар.

Рассмотрим различные случаи возникновения коррозионных гальванических пар.

1. Контакт с электролитом двух разных металлов в случае сочетания в одном узле или детали металлов различной активности в данной среде, или в случае применения сплава эвтектического типа из двух металлов разной активности.

2. Контакт металла и его соединения, обладающего металлообразными или полупроводниковыми свойствами. В любом случае свободный металл имеет отрицательный электрический заряд, а соединение — положительный заряд, так как в нем часть электронов проводимости связана. Это также справедливо и для интерметаллидов.

3. Различные концентрации электролитов или воздуха, растворенного в жидком электролите.

4. Различный уровень механических напряжений в одной и той же детали.

Механизм электрохимической коррозии, определяемый разностью потенциалов пассивных (катодных) и активных (анодных) участков, сводится к работе гальванического элемента и аналогичен процессам, рассмотренным в гл. 9, однако результат коррозионных разрушений может быть различен.

На механизм низкотемпературной коррозии влияет много различных причин: переменная температура и влажность воздуха, переменный состав газовой и электролитной среды и даже бактериальная флора, например при почвенной коррозии, так как некоторые виды бактерий способствуют окислению железа. Развитие коррозии в результате контакта разных металлов можно иллюстрировать схемой, представленной на рис. 236. Наибольшее коррозионное разрушение наблюдается рядом с контактом, так как здесь сопротивление наименьшее и, следовательно, наибольшая плотность тока.

Если возникновение разности потенциалов вызвано применением эвтектических сплавов, состоящих из металлов различной активности, то не всегда можно руководствоваться данными по стандартным потенциалам растворения (см. гл. 9), так как активность изменяется в зависимости от состава электролита и pH среды (табл. 16.3).

Так, например, стандартный потенциал алюминия меньше стандартного потенциала цинка, а в растворе поваренной соли получается наоборот — $\epsilon_{Al} > \epsilon_{Zn}$, и в данной паре цинк будет анодом.

При контакте эвтектического сплава с электролитом может быть два случая: 1) коррозия сведется к вытравливанию из поверхностного слоя одного из компонентов (селективная коррозия); 2) коррозия может перейти в интеркристаллитную, если наиболее активный элемент входит только в состав эвтектики, разделяющей

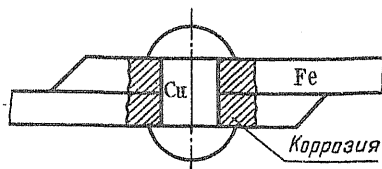


Рис. 236. Разрушение в месте контакта разных металлов

Таблица 16.3. Электродные потенциалы металлов в разных растворах (по Г. В. Акимову)

Металл	\mathcal{E}° , В	HCl, 0,1 н.	NH ₄ Cl, 0,1 н.	NaCl, 3%-ный	NaCl (3%-ный) + H ₂ O ₂ (0,1%-ный)
Алюминий	-1,66	-0,50	-1,38	-0,63	-0,53
Цинк	-0,763	-0,76	-1,31	-0,83	-0,77
Железо	-0,44	-0,32	-0,10	-0,50	-0,55
Медь	+0,34	+0,15	+0,03	+0,05	+0,05

кристаллические зерна металлов. Развитие этих двух процессов схематически показано на рис. 237. В сплавах металлов А и В, обладающих разной активностью ($\mathcal{E}_A < \mathcal{E}_B$), сплав состава 1—1 будет подвергаться селективной коррозии, а сплав состава 2—2 — интеркристаллитной, потому что активный металл А весь входит в состав эвтектики.

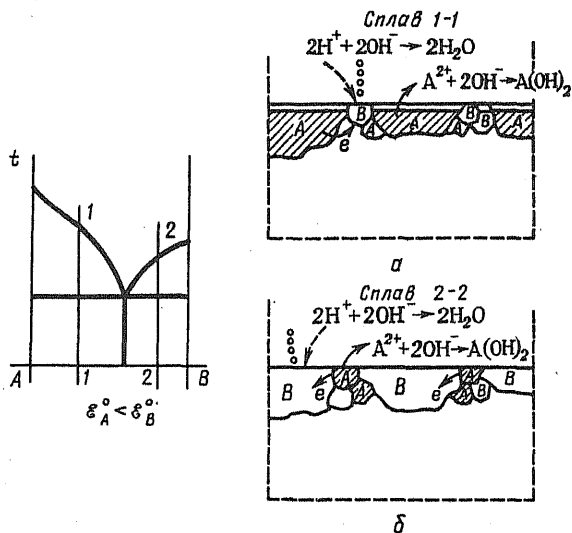


Рис. 237. Разрушение эвтектического сплава: а — селективное; б — интеркристаллитное

Ввиду малой поверхности зерен А в эвтектике плотность тока будет большая и разрушение эвтектики пойдет в глубину. Поэтому рекомендуется в коррозионных средах применять только сплавы типа твердого раствора (Л-61, IX18Н10 и т. д.).

Сам процесс взаимодействия металлов с электролитной средой может происходить или с водородной, или с кислородной деполаризацией в зависимости от рН среды.

На рис. 238 приведена схема коррозии углеродистой стали, в которой пассивными участками являются зерна карбида железа Fe_3C в контакте с электролитом с различным значением pH. Случай *a* соответствует водородной деполяризации, а случай *b* — кислородной деполяризации, при которой более активно идет поглощение кислорода. В данном случае мы рассматриваем работу коррозионной гальванической пары — металла и его соединения.

Различные концентрации электролита могут вызвать коррозию, создавая пару даже с одинаковыми металлами (уравнение Нернста, гл. 9). Различное содержание кислорода также приводит к образованию гальванической пары — менее окисленный и более окисленный металл. Примером может служить коррозия металла под каплями воды (точечная коррозия, переходящая в питтинг); схема этого процесса приведена на рис. 239.

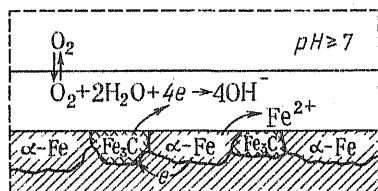
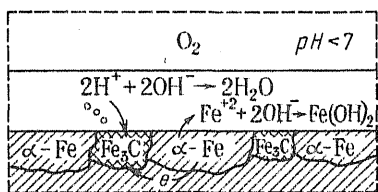


Рис. 238. Водородная (*a*) и кислородная (*b*) деполяризация при коррозии стали

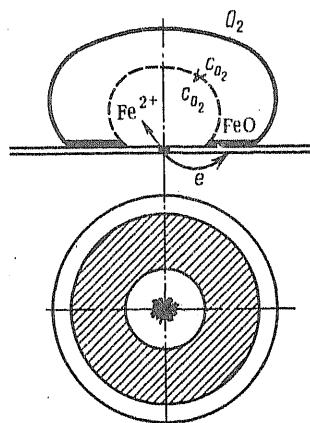


Рис. 239. Коррозия стали под неподвижной каплей воды

Поверхностные слои воды содержат больше кислорода, чем внутренние, и поэтому средняя часть смоченного металла оказывается более активной (анод), чем внешняя (катод). После высыхания капли в ее центре появляется довольно глубокое пятно ржавчины. Если взять достаточно тонкую (0,2—0,1 мм) пластинку, например стали, то можно получить сквозное отверстие. Такие процессы часто наблюдаются при атмосферной или почвенной коррозии.

Коррозионные пары могут возникать при действии внешних или внутренних механических напряжений (остаточных напряжений, например при сварке). Если пластинку стали, дюрала или титанового сплава согнуть и в напряженном состоянии погрузить в коррозионную среду, то на растянутом слое (внешний) через

относительно короткое время возникнут трещины (рис. 240), а внутренний сжатый слой будет оставаться без изменений. Растягивающие усилия особенно опасны, так как в этом случае металл повышает свою активность.

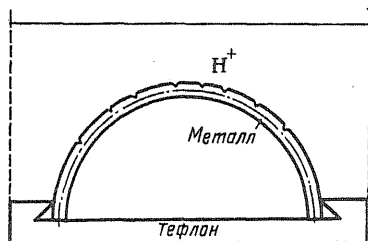


Рис. 240. Коррозия пластинки в напряженном состоянии

Изменение активности или потенциала растворения под действием механических напряжений можно показать следующим расчетом. Пусть стандартный потенциал металла ξ^0 определяют через свободную энергию Гиббса:

$$\xi^0 nF = G^0, \quad (16.7)$$

где ξ^0 — стандартный потенциал; n — заряд иона; F — постоянная Фарадея; G^0 — свободная энергия Гиббса. Созданное напряжение σ в некотором объеме V металла представляет собой аккумулярованную работу A :

$$A = \sigma V, \quad (16.8)$$

где σ — напряжение, Н/м²; V — объем, м³. Тогда потенциал растворения напряженного металла будет иным, так как его свободная энергия отличается от стандартной на величину работы A :

$$\frac{G^0 \pm A}{nF} = \xi^0 \pm \Delta \xi, \quad (16.9)$$

где $\Delta \xi$ — изменение потенциала за счет механического напряжения.

Работа гальванического элемента между растянутым (—) и сжатым участком (+) будет происходить под действием разности потенциалов:

$$\Delta E = 2\Delta \xi. \quad (16.10)$$

Коррозия под напряжением приводит к транскристаллитному растрескиванию металла или к так называемой «ножевой» коррозии.

Если согнутую упруго пластинку (см. рис. 240) термически обработать и упругие деформации перейдут в пластические (явление релаксации), то разности потенциалов не возникает. Таким образом, при изготовлении деталей и узлов машин для снятия остаточных напряжений всегда следует термически обрабатывать

изделия, если эти изделия предназначены для работы в сильно корродирующих средах.

Рассмотренные примеры ни в какой степени не исчерпывают все многообразие электрохимических коррозионных процессов, но дают некоторое представление о взаимодействии металлических изделий с коррозионной средой и о причинах возникновения разности потенциалов в коррозионных парах.

Скорость электрохимической коррозии. Скорость любого вида коррозии измеряется в единицах массы (m) потерянного металла с единицы площади (S) в единицу времени (t):

$$w = \frac{\Delta m}{St}. \quad (16.11)$$

В зависимости от скорости процесса можно взять различные единицы измерений: мг/(м² · год), мг/(м² · ч).

Если представить массу как произведение объема (v) на плотность (ρ), то можно выражение скорости (16.11) трансформировать так:

$$w = \frac{\Delta v \rho}{St} = \rho \frac{\delta}{t}, \quad (16.12)$$

где δ — толщина слоя потерянного металла; t — время. Так как плотность данного металла — величина постоянная, то можно ввести другое определение скорости.

$$w_1 = \frac{\delta}{t}, \quad (16.13)$$

т. е. скорость коррозии может измеряться толщиной слоя потерянного металла за единицу времени (мм/ч, мм/год и т. д.). Оба метода измерения относятся к случаю равномерной коррозии и характеризуют собой средние величины, которые скорее относятся к материалам для изготовления машин.

По ГОСТ 5272—50 существует десятибалльная шкала для определения стойкости материалов по отношению к коррозии (табл. 16.4).

В процессе конструирования машин и определения их гарантированного срока эксплуатации необходимо подбирать материалы в соответствии с этой шкалой.

Т а б л и ц а 16.4. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости (ГОСТ 5272—50)

Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
I. Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
II. Весьма стойкие	Свыше 0,001 до 0,05	2
III. Стойкие	» 0,005 » 0,01	3
	» 0,01 » 0,05	4
	» 0,05 » 0,1	5
IV. Пониженно стойкие	» 0,1 » 0,5	6
	» 0,5 » 1,0	7
V. Малостойкие	» 1,0 » 5,0	8
	» 5,0 » 10,0	9
VI. Нестойкие	» 10,0	10

Для определения скорости коррозии используют методы массовые, объемные и физические, основанные на измерении физических свойств и величин.

Массовые методы определения потери металла затруднены процессом удаления продуктов коррозии, поэтому чаще определяют общий привес образца и затем пересчетом определяют количество металла, ушедшего на образование соединений.

Объемный метод основан на измерении объема поглощенного кислорода (кислородная деполяризация) или выделенного водорода (водородная деполяризация). Применяется для электрохимической коррозии.

Физические методы применяются для оптического измерения толщин пленок, образовавшихся на поверхности металла (цвета побежалости при нагревании металлов), а для электрохимической коррозии — в измерении величины коррозионного тока I (А) или плотности тока j (А/см²). Последний метод является весьма объективным показателем скорости коррозии, так как величина плотности тока по закону Фарадея связана с массой растворившегося на аноде вещества и временем. Скорость коррозионного процесса в этом случае может быть представлена уравнением

$$\omega = k \frac{\mathcal{E}_k^0 - \mathcal{E}_a^0}{\rho_k + \rho_a + R}, \quad (16.14)$$

где ω — скорость коррозии; k — коэффициент пропорциональности; $\mathcal{E}_k^0 = \mathcal{E}_a^0$ — разность нормальных потенциалов катода и анода, определяющая термодинамическую нестабильность (энергию Гиббса); ρ_k — катодная поляризация, Ом; ρ_a — анодная поляризация; R — омическое сопротивление.

Это общее выражение (Н. Д. Томашов) содержит много переменных величин, сложно зависящих от плотности тока (ρ_k , ρ_a) (см. гл. 9). Учитывая, что R вообще в электролитной среде невелико, из этого уравнения видно, что скорость коррозии в основном определяется поляризацией электродов. При определенных условиях (см. рис. 133) можно получить на аноде минимальный ток или плотность тока, если потенциал анода будет близок к $\mathcal{E}_{н.п.}$, т. е. к потенциалу полной пассивации (Н. Д. Томашов). Катодная поляризация, связанная с разрядкой ионов водорода, опасна тем, что водород в атомарном состоянии сорбируется металлом и охрупчивает его.

Коррозионные среды с малым окислительным потенциалом особенно опасны и резко снижают эксплуатационные свойства металлических конструкций. Поглощению водорода способствует присутствие в растворах таких веществ, как сероводород, сульфиды, арсениды и ряд других. Таким образом, изучение кинетики коррозии имеет целью как можно больше снизить скорость коррозионных процессов.

На скорость электрохимических процессов коррозии оказывают влияние различные факторы и их многочисленные сочетания, приводящие к изменению условий поляризации электродов.

Состав электролита определяет электрическую проводимость и активную концентрацию ионов, участвующих в процессе. Ускоряют коррозионные процессы во всех случаях и для всех металлов ионы H^+ , Cl^- , Br^- , I^- , изменяя потенциал растворения металлов (табл. 16.3). Для амфотерных металлов такую же роль играют ионы OH^- .

Соотношение ионов H^+ и OH^- или pH среды сильно влияет на скорость коррозионных процессов. Как видно из рис. 241, для алюминия скорость коррозии возрастает в кислой и щелочной среде, а для железа в щелочной среде наступает пассивация.

Присутствие в электролите ионов или полярных молекул, которые могут выступать как лиганды при комплексообразовании и растворять пассивирующие пленки (Cl^- , CN^- , NH_3), значительно ускоряет коррозионные процессы. Например, аммиачное растворение латуней.

Температура влияет на электрохимическую коррозию весьма сильно. Если процесс идет с поглощением кислорода воздуха, предварительно растворяющегося в электролите (кислородная деполяризация), то зависимость скорости коррозии от температуры неоднозначна, так как при повышении температуры растворимость кислорода в воде резко снижается и, несмотря на увеличение константы скорости гетерогенной реакции и диффузионных процессов, снижение концентрации растворенного кислорода замедляет коррозионный процесс — недостаток окислителя (рис. 242, кривая 2).

Если коррозионный процесс идет в среде, окислительный потенциал которой не зависит от атмосферного кислорода ($HNO_3 + HCl$; $HNO_3 + HF$), то скорость такого процесса монотонно возрастает с температурой (рис. 242, кривая 1).

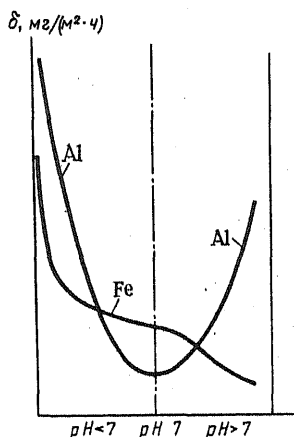


Рис. 241. Скорость коррозии различных металлов в зависимости от pH среды

Состав электролита, температура и химические свойства металла, подвергающегося коррозии, определяют характер поляризации коррозионных гальванических пар.

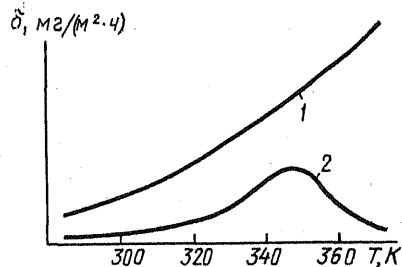


Рис. 242. Зависимости скорости коррозии от температуры:
1 — в окисляющей среде; 2 — в воде за счет кислорода воздуха

Процесс коррозии сплава или загрязненного металла определяется работой микрогальванических пар, в большом количестве возникающих на границе раздела металл — электролит. В результате процессов поляризации анодные участки могут пассивироваться настолько, что они становятся катодами по отношению к прежним катодным участкам. После изменения направления тока восстанавливается прежняя система распределения анодных и катодных участков. Такая периодическая меняющаяся система впервые рассмотрена в теории многоэлектродного потенциала Н. Д. Томашевым. Явления поляризации коррозионных гальванических пар, как правило, снижают скорость коррозионных процессов.

16.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ, ВОЗНИКАЮЩАЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕЙ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ

Эксплуатация деталей и узлов машин в коррозионной среде под действием наложенной разности потенциалов встречается очень редко, но может быть случайное возникновение разности потенциалов за счет нарушения изоляции, утечки тока из соседних электрических линий и т. д.

Эти случайно наложенные разности потенциалов могут приводить к опасным коррозионным разрушениям, обычно локального типа. Очень часто возникновение падения потенциала в почвах создается за счет электрического рельсового транспорта. Транспорт троллейбусного типа, работающий на двух фазах (+ и —), обычно при нормальной эксплуатации опасности не представляет.

Рассмотрим коррозионное разрушение закладных металлических конструкций (трубы, детали фундаментов, кабели) под действием утечки тока, например, с трамвайного рельсового пути, который заглублен в грунт и 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. 243 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

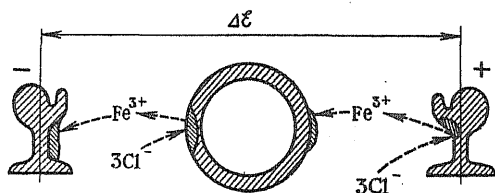


Рис. 243. Коррозия за счет блуждающих токов

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. Аналогичные явления могут наблюдаться и при переменном токе, но они менее опасны.

Тщательное соблюдение требований к электрической изоляции (битум, полиэтилен) закладных изделий и правильной эксплуатации электрических сетей может исключить электрокоррозию, развивающуюся главным образом в городах и на предприятиях.

16.5. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

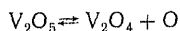
Защита металлов от коррозионного разрушения состоит из целого комплекса мероприятий по увеличению работоспособности и надежности машин и конструкций в данной среде. Часть этих мер закладывается еще в процессе проектирования, часть — в процессе изготовления машин или конструкций, а остальные меры должны быть приняты в процессе эксплуатации.

Создание рациональных конструкций. Выбор материалов и их сочетаний для данного изделия, конечно, диктуется технической и экономической целесообразностью, но должен обеспечивать его коррозионную устойчивость. Конструктор должен предусмотреть рациональные формы частей машины, допускающие быструю очистку от грязи; машина не должна иметь мест скопления влаги, которая является возбудителем коррозии.

Обработка окружающей среды. Для разных видов коррозионных процессов обработка среды принимает различные формы. Сюда можно отнести удаление или снижение концентрации веществ, вызывающих или ускоряющих коррозионные процессы, а также введение замедлителей или ингибиторов коррозии.

Так, например, высокотемпературная газовая коррозия происходит главным образом за счет кислорода воздуха или других окисляющих сред, удалить кислород из которых нельзя, так как это нарушит работу машин (двигателей) или конструкций (оболочки, плоскости и т. д.).

Поэтому обработка сводится только к удалению катализирующих веществ или веществ, наличие которых приводит к нарушению устойчивых оксидных слоев, пассивирующих металл. Примером для первого случая обработки среды может служить удаление соединений ванадия, содержащихся иногда в сернистых мазутах. Ванадий, окисляясь до V_2O_5 в процессе горения мазута, действует как катализатор при разрушении металлических поверхностей



даже при содержании его в мазутах 10^{-2} — $10^3\%$. Связывание ванадия в прочные соединения со степенью окисления +5 устраняет его вредное влияние («ванадиевая коррозия»).

На устойчивость оксидных слоев вредно влияет наличие галогенов, образующих летучие соединения (см. табл. 16.1). Поглощение галогенов или изменение состава окислительной среды (без галогенов) значительно повышает устойчивость металлических поверхностей.

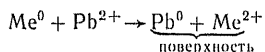
К обработке среды можно в полной мере отнести и общие мероприятия по сохранению окружающей среды, требующие очистки промышленных и выхлопных газов, так как увеличение содержания в воздухе SO_2 , CO_2 , оксидов азота и других газов не только пагубно действует на окружающую природу, но и форсирует разрушение металлических конструкций в результате атмосферной коррозии, особенно в больших городах и вблизи промышленных предприятий.

Электрохимическая коррозия зависит от состава электролита, и регулирование pH и содержание ионов Cl^- существенно влияют на скорость коррозии. Кислород, растворенный в электролитах (например, питательная вода паровых котлов), также форсирует коррозию с кислородной деполяризацией, и снижение его концентрации приводит к стабилизации поверхности металла. Кислород, содержащийся в питательной воде, можно поглотить, пропуская воду через фильтры из металлической стружки. Окисление стружки, которую всегда легко заменить в фильтре, предохраняет стенки котла.

В приборостроительной практике при герметизации схем обычно заменяют воздух на гелий или аргон высокой чистоты, что вообще исключает коррозию. Если есть возможность, то создается вакуум $1,33 \cdot 10^{-2} - 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. При необходимости сообщения приборного устройства с атмосферой и невозможности герметизации его ставят поглотители, сорбирующие влагу и диоксид углерода из воздуха и тем самым снижают возможность появления коррозионных пар.

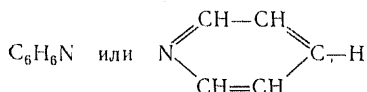
Ингибиторы или замедлители коррозии — это вещества, пассивирующие поверхность металлов и препятствующие развитию коррозионных процессов. Ингибиторами могут быть как неорганические, так и органические вещества. Неорганические вещества применяются редко, главным образом при травлении металлов.

Кислые растворы (H_2SO_4 , H_3PO_4) растворяют оксидную пленку на металле, а потом начинают растворять и сам металл. При добавлении соединений свинца [$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$] свинец осаждается на металлической поверхности, свободной от оксидной пленки, и прекращает ее растворение:



Для длительного хранения изделий применяют ингибиторы органического типа. Обычно это соединения, содержащие атом азота (амины, имины и т. д.), неподеленная пара электронов у которого ($2s^2$) создает условия для адсорбции ингибиторов на активных участках металла, пассивируя их. Стойкие, длительно действующие

ингибиторы должны иметь высокую температуру кипения и, следовательно, низкую упругость пара для того, чтобы десорбция их с поверхности металла происходила медленно. В настоящее время разработано много ингибиторов — в основном производных пиридина



и их применение быстро расширяется. Их используют при химической обработке металлов и при консервации для хранения на длительные сроки (смазки, содержащие ингибиторы).

Создание изолирующих пленок на металлах. Для различных условий коррозии на поверхности металлов создаются изолирующие пленки. Их устойчивость зависит от температуры и коррозионной среды.

Защитные слои от высокотемпературной коррозии могут быть созданы из тугоплавких соединений, обладающих низкой диффузионной проницаемостью для агента коррозии (O, N, галогены). Для повышения коррозионной устойчивости металлов и сплавов их легируют поверхностно или объемно другими металлами.

Жаростойкое или объемное легирование осуществляют одновременно с получением того или иного конструкционного металла. Вводятся такие легирующие компоненты, которые увеличивают жаропрочность и, кроме того, обладают высокой диффузионной способностью в данном металле или сплаве и, выходя на поверхность, образуют устойчивые оксидные слои.

Так, например, хром и никель в нержавеющей сталях, диффундируя к поверхности, образуют оксидный слой, содержащий шпинель NiCr_2O_4 и частично шпинель FeCr_2O_4 . Оксидный слой такого состава оказывается более устойчивым, чем просто оксид Cr_2O_3 , образующийся на поверхности чистого хрома. Поверхностное легирование представляет собой насыщение поверхности данного сплава металлом, обладающим прочным оксидным слоем, — алитирование, хромирование, силицирование и т. д. Оно осуществляется диффузионным путем из газовой фазы, содержащей пары или летучие соединения легирующего компонента, или нанесением слоя этого металла вакуумным или плазменным напылением, или даже наплавкой, но обязательно с последующей термообработкой изделия. При нанесении на поверхность данного металла легирующего компонента возможно образование между ними интерметаллидов.

Примером такого типа защитных пленок может служить силицированный молибден: на поверхность молибдена диффузионным путем наносится слой кремния, образующего с молибденом соединение MoSi_2 . В результате окисления такого материала образуется слой оксидов сложного состава (рис. 244).

Защитные слои от низкотемпературной коррозии могут быть органические, неорганические или металлические.

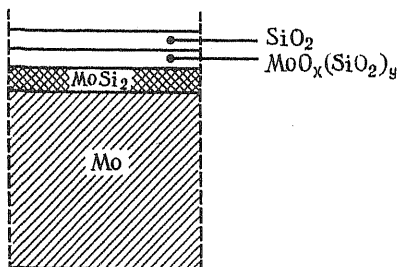


Рис. 244. Схема слоев на окисленном силицированном молибдене

Органические защитные слои. При консервации изделий применяется смазка неокисляющимися маслами (углеводороды, устойчивые к окислению). Масла наносятся при повышенной температуре (улучшение смачивания, понижение вязкости) и, застывая, образуют слой, защищающий металл от электролитной среды и воздуха.

Особенно устойчива такая защита при добавлении в состав смазок ингибиторов. Неудобство консервирования смазкой состоит в необходимости удаления масла с поверхности металла при последующих операциях (обезжиривание).

Лакирование — нанесение высокомолекулярных соединений, растворенных в летучем растворителе, на поверхность металла. После испарения растворителя на металле остается полимерный слой, не пропускающий окислитель и обладающий электроизоляционными свойствами. Лаки изготовляются из натуральных смол (шеллак) или из синтетических полимеров (фенолальдегидные, глифталевые, силиконовые и др.). При испарении растворителя могут образоваться поры в лаковом покрытии, и поэтому чаще всего употребляются многослойные покрытия, вероятность образования сквозных пор в которых значительно меньше.

Окразка металлических поверхностей сопровождается образованием полимера непосредственно на поверхности металла в процессе нанесения краски и ее отвердевания. Масляная краска представляет собой смесь частично окисленного масла (олифа) и пигмента-красителя. При нанесении краски тонким слоем на защищенную до блеска поверхность металла масло быстро окисляется кислородом воздуха и затвердевает, образуя на поверхности металла плотную пленку, которая и защищает металл от коррозии.

Нанесение полимеров на металл создает защитные слои с особыми свойствами (изолирующие, декоративные). Например, нанесение слоя резины на поверхность стали для изготовления различной химической аппаратуры. В настоящее время выпускается заводами готовая сталь с нанесенным полимерным слоем.

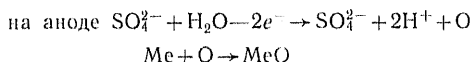
Неорганические защитные слои. Оксидирование металлов. Оно сводится к созданию на поверхности металла слоя оксида, через который диффузия кислорода была бы ничтожно малой. Методы нанесения оксидных слоев можно разделить на термические, химические и электрохимические.

Термические методы оксидирования применяются редко, так как окисление металлов при высокой температуре вызывает коробление деталей.

Химическое оксидирование идет при более низких температурах

и в ряде случаев сохраняет не только форму, но и размеры обрабатываемых деталей. Сохранение размеров возможно в том случае, если толщина образованной пленки равна толщине слоя израсходованного металла (см. с. 507—508). Примером такого процесса оксидирования может служить «воронение стали» по методу Е. И. Забываева. Тщательно обезжиренную и очищенную от оксидных пленок деталь помещают в ванну, нагретую до 140°C и содержащую раствор состава, г/л: NaOH — 800, NaNO₃ — 50, NaNO₂ — 200 (при комнатной температуре раствор кристаллизуется). Процесс образования пленки заканчивается через 20—90 мин. После этого изделие промывается в проточной воде и натирается маслом. Получается очень устойчивое покрытие черного цвета при практически полном сохранении размеров.

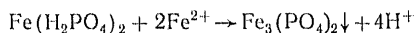
Электрохимическое оксидирование использует окислительные процессы на аноде электролизера: обезжиренные и освобожденные от оксидных пленок изделия помещают на анод электролизера с окисляющим электролитом (SO₄²⁻, Cr₂O₇, CrO₄²⁻) и через очень короткое время металл изделия покрывается плотной оксидной пленкой:



Примером электрохимического оксидирования может служить «анодирование» алюминия. В ванну, заполненную 20%-ной (по массе) H₂SO₄, загружают на 20 мин изделия, соединенные с положительным полюсом. Температура ванны 298 К, плотность тока 80—100 А/м².

Дополнительно пленку упрочняют в 10%-ном (по массе) K₂Cr₂O₇ при 365 К. Полученная таким образом пленка теряет способность гидратироваться и надежно защищает металл. В процессе «анодирования» пленку можно окрасить, добавляя в ванну пигмент или краситель.

Фосфатирование металлической поверхности представляет собой процесс осаждения нерастворимых фосфатов этого металла. Сущность процесса фосфатирования сводится к усреднению дигидрофосфатов до фосфатов, нерастворимых в воде, за счет растворения поверхности металла:



Нерастворимые фосфаты в виде мелких кристаллов прочно связаны с поверхностью металла. Однако покрытие получается пористое: оно может быть использовано как грунт для нанесения лакокрасочных покрытий, что широко используется в машино- и приборостроении.

Процесс фосфатирования может быть ускорен наложением переменного тока (плотностью 40 А/м² при напряжении 20 В). При 330 К процесс заканчивается в течение 4—5 мин. Электролитом является или раствор «Мажеф» Fe(H₂PO₄)₂ + Mn(H₂PO₄)₂, или раствор гидрофосфатов цинка Zn(H₂PO₄)₂.

Металлические защитные покрытия. Для нанесения металлических защитных покрытий надо выбирать металлы, оксидный слой на поверхности которых делает их пассивными (Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni), или металлы, пассивные по своим химическим свойствам (Au, Ag, Cu). Кроме того, надо учитывать условия эксплуатации изделия.

Методы нанесения металлических защитных слоев на поверхность металлов весьма разнообразны и их можно разделить условно на «горячие» или высокотемпературные и электрохимические.

Высокотемпературные методы. Метод окунания. Он применим для нанесения покрытий из легкоплавких металлов на более тугоплавкие. Так покрывают стальные листы оловом, цинком и свинцом. Сущность метода сводится к тому, что в расплавленный металл, из которого хотят приготовить покрытие, через слой флюса, закрывающий поверхность жидкого металла, погружают стальной лист и вынимают его также через слой флюса или масла для того, чтобы поверхность сразу не окислилась. Схема такого процесса показана на рис. 245. Цинк и олово в жидком состоянии хорошо смачивают поверхность стали; для покрытия стали свинцом необходимо добавлять к нему некоторое количество олова, так как свинец плохо смачивает стальную поверхность.

Цинк, смачивая поверхность железа, взаимодействует с ним, образуя интерметаллиды (FeZn_7 , FeZn_3), обладающие значительной хрупкостью. Поэтому процесс ведут быстро, с тем чтобы слой интерметаллидов был максимально тонким и не вызвал хрупкости всего защитного слоя.

Олово растворяет железо с образованием твердого раствора и интерметаллид FeSn_2 обычно не образуется. Оловянный слой на луженом железе очень пластичен, так же как и свинцовый.

Оценивая свойства луженого и оцинкованного железа, следует

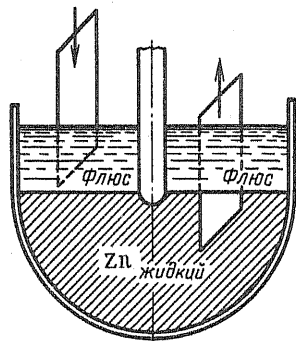


Рис. 245. Нанесение металлических покрытий окунанием

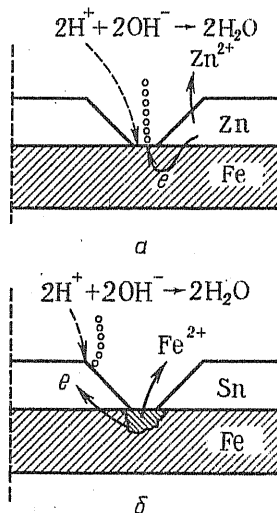


Рис. 246. Металлические покрытия на железе:
а — анодные; б — катодные

раздельно рассматривать механические свойства покрытия и его физико-химические свойства. Цинк по отношению к железу представляет собой анод и будет разрушаться в первую очередь сам, защищая железо от растворения (рис. 246, а), в то время как олово будет по отношению к железу катодом и повреждение покрытия вызовет усиленную коррозию железа (рис. 246, б).

Однако из этого не следует, что всегда оцинкованное железо лучше луженого, так как при этом получаются разные механические свойства нанесенного покрытия. В процессе цинкования между железом и цинком образуются хрупкие прослойки интерметаллидов, которые могут при перегибе листа дать трещины, приводящие к отслою покрытия и его повреждению. При лужении железа слой олова получается пластичным, покрытие оказывается более прочным и выносит многократные перегибы листа без повреждения слоя.

Д и ф ф у з и о н н ы е п о к р ы т и я — см. с. 523.

М е т а л л и з а ц и я — это нанесение металлических покрытий на поверхность изделия распылением жидкого металла. Проволока металла, который наносится в качестве защитного слоя, подается в ацетиленокислородное пламя, в дуговой или плазменный разряд — металл плавится и частично испаряется. Мельчайшие капли и пары металла струей газа транспортируются на поверхность изделия и кристаллизуются на ней: Поверхность изделия должна быть тщательно очищена, так как иначе не будет прочного сцепления нанесенного слоя с металлом изделия.

Защитные слои можно создавать также вакуумным испарением. Покрытия, наносимые этим способом, не только защищают металл от коррозии, но и упрочняют его поверхность. Этот метод используют в ремонтно-восстановительных работах для наращивания изношенного слоя металла.

П л а к и р о в а н и е — нанесение пленок защитного металла путем совместного проката. Метод приемлем только для листов и некоторых профилей проката (пруток, угольник и т. д.).

Этот способ нанесения покрытий очень удобен, но при изготовлении из плакированного металла изделий встречаются технологические трудности*. Сейчас наша промышленность выпускает дюраль и АМг-6, плакированные чистым алюминием, что значительно повышает коррозионную стойкость этих материалов. Выпускается также сталь, плакированная нержавеющей сталью (X18H10), и другие аналогичные материалы.

Э л е к т р о х и м и ч е с к и е методы нанесения металлических покрытий основаны на электролизе. Металлические защитные слои в этом случае осаждаются на поверхности изделия, которое в электролизере представляет собой катод и находится под отрицательным потенциалом.

Процесс нанесения покрытий гальваническим путем был уже

* При обработке плакированного металла нарушение сплошности плакированного слоя приводит к усилению коррозионных процессов.

ранее рассмотрен в гл. 9. Покрытие должно иметь мелкокристаллическую структуру и быть сплошным — без пор и трещин. Разработаны определенные режимы осаждения, обеспечивающие эти качества покрытий (температура, плотность тока и состав электролита). Для получения мелкозернистой структуры в состав электролита вводят поверхностно-активные вещества и органические добавки, препятствующие росту отдельных кристаллических зерен (декстрин, ализариновое масло и т. д.).

При выборе покрытий следует учитывать относительную активность основного металла и металла покрытия (катодное или анодное покрытие).

Механическая прочность покрытия исследуется различными путями — действием струи кварцевого песка или движением заточенного на полусферу металлического стержня под определенной нагрузкой.

Химическая стойкость определяется временем, которое необходимо для растворения пленки определенным реактивом. Время измеряется от начала испытания для появления характерной окраски от ионов основного металла, появляющихся в результате коррозии в данной среде.

В коррозионную среду вводят соответствующий реактив. Например, начало коррозии железа можно фиксировать добавлением ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, а появление ионов меди можно обнаружить раствором аммиака — тетрааммиакат меди и т. д.

16.6. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ ВНЕШНИМ ПОТЕНЦИАЛОМ

При работе коррозионной гальванической пары активный участок — анод разрушается и переходит в ионное состояние, развивая при этом некоторый отрицательный потенциал (см. гл. 9). Если на изделие извне наложить отрицательный потенциал, больший, чем развивает при работе коррозионной пары анод, то процесс прекратится. Этот общий метод реализуется двумя путями.

1. Метод протекторов заключается в том, что к изделию, подвергающемуся электрохимической коррозии, подключают деталь — протектор из еще более активного металла, чем металл изделия.

Протектор будет разрушаться, а изделие останется неизменным. Например, бронзовый подшипник и шейка вала гребного винта корабля создают коррозионную пару, в которой будет разрушаться поверхность стального вала, что очень опасно (потеря винта). Если в непосредственной близости прикрепить к корпусу цинковую пластину, то она будет растворяться и держать под отрицательным потенциалом возникшую коррозионную пару, запрещая ее работу. Схема данной системы представлена на рис. 247.

2. Метод внешнего потенциала. Конструкция или изделие подключается к отрицательному полюсу динамомашин или выпрямителя и этим тоже ликвидируется коррозионный про-

цесс. Положительный полюс источника питания замыкается на землю (рис. 248).

В принципе можно защищать конструкции и наложением положительного потенциала, вызывая этим самым пассивацию анода ($\mathcal{E}_{п.п}$ см. гл. 9) путем его поляризации.

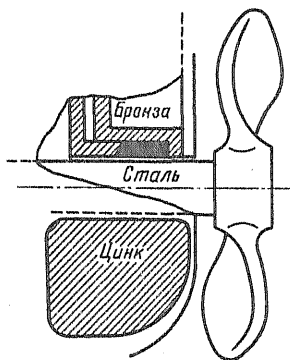


Рис. 247. Защита от коррозии внешним потенциалом протектора (Zn)

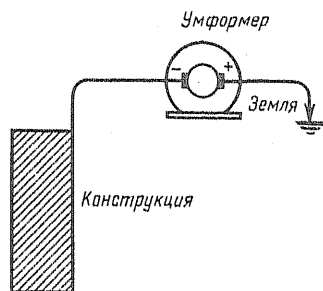


Рис. 248. Защита от коррозии внешним отрицательным потенциалом

Однако этот путь требует очень точного соблюдения условий поляризации, что в коррозионных процессах осуществить трудно. Электрическая защита от коррозии с успехом применяется при работе гидростанций, морских портовых устройств и т. д.

16.7. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Современная техника эксплуатирует металлы и другие конструкционные материалы в самых разнообразных условиях: температура, давление, вакуум, сильные агрессивные среды. Химическая устойчивость конструкционного материала должна оцениваться для данных условий эксплуатации. Так, например, хромоникелевые стали, весьма устойчивые при низких и высоких температурах в условиях окислительных сред (окалиностойкость, например), неустойчивы в ряде органических сред, а, наоборот, медь, устойчивая во многих органических средах, неустойчива в растворах азотной кислоты или при высоких температурах. Поэтому всегда приходится сопоставлять химические свойства применяемых материалов с условиями эксплуатации.

Основной задачей защиты металлов от окружающей среды является создание у металла пассивного состояния, замедляющего или исключающего процессы коррозии.

Теория пассивности металлов разрабатывается уже несколько десятков лет, начиная с работы В. А. Кистяковского, предложившего пленочную теорию защиты металлов. В основном в теории

пассивности металлов существуют два направления: а) создание на поверхности металла пленок соединений (оксиды и т. д.); б) образование адсорбционных слоев из ионов и полярных молекул на поверхности металла.

Оба эти направления сливаются, дополняя друг друга, так как адсорбция (гл. 8) на такой высокоактивной поверхности, как металлическая, может в зависимости от условий изменяться от физической (низкотемпературная адсорбция) до хемосорбции, связанной с образованием топохимических соединений (повышенные температуры).

В условиях высокотемпературной коррозии пассивность будет возникать за счет оксидов или других соединений, создающих на поверхности металла слой, достаточно плотный и препятствующий или задерживающий диффузию кислорода к металлу или металла к кислороду. Но диффузионные процессы также активизируются при высоких температурах, а коэффициент диффузии в твердой фазе экспоненциально растет с температурой:

$$D_T = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}},$$

где D_T — коэффициент диффузии при данной температуре; D_0 — константа; Q — энергия активации диффузии; T — температура.

В результате оказывается возможным не исключение коррозии вообще, а лишь определение гарантийных сроков работоспособности металла в данных условиях (сопла реактивных двигателей и др.).

Если данные металлы, например W, Re, Mo, не могут дать соединений, удовлетворяющих этим требованиям, то необходимо наносить слои других металлов или соединений, используя плазменное напыление, вакуумное электронно-лучевое плазменное напыление и другие методы. Однако при этом также возникают проблемы адгезии слоя на металле, различных коэффициентов термического расширения и т. д.

В настоящее время уже разработаны методы и технологии нанесения температуроустойчивых неорганических покрытий на металлические поверхности, способных работать при 1600 К и более.

Покрытия наносятся из систем силикатов, алюминатов, боратов, цирконатов и других тугоплавких соединений, способных в определенных условиях создавать стеклообразные покрытия типа эмалей. Тонкий слой этих покрытий обладает способностью сопротивляться ударным нагрузкам, резким теплосменам (в пределах до 1000 К) без разрушения и отделения от поверхности металла. За счет малой теплопроводности они создают градиент температур на границе металл — газ и тем самым несколько снижают температуру поверхностного слоя металла.

Покрытия данного типа расширяют возможности по выбору материала для создания машин и конструкций современной техники.

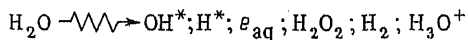
В настоящее время ряд металлических конструкций работает в

условиях повышенной радиации, что создает особые условия для развития коррозионных процессов.

В результате воздействия α -, β - и γ -излучения высокой энергии в металлических кристаллах возникают дефекты-вакансии и атомы в междоузлии (пары Френкеля), искажения кристаллических решеток и др. Как правило, в результате облучения меняются физические и химические свойства металлов. Механические свойства конструкционных металлов, как правило, меняются так: σ_b — предел прочности увеличивается (30—60%), δ — относительное удлинение падает (~50%) и нарастает микротвердость (30—50%), т. е. металл упрочняется, но охрупчивается. Электрическое сопротивление металлов после облучения возрастает. Изменение химических свойств можно оценить сдвигом в положительную сторону электродных потенциалов после облучения:

$$E_{\text{облуч}}^0 > E_{\text{необлуч}}^0$$

Очень сильное воздействие радиоактивное излучение оказывает на коррозионные среды, вызывая в них образование ионов, радикалов и других активных частиц, которые ускоряют коррозионные процессы. Так, например, вода в процессе радиолиза дает следующие продукты:



Проблемы коррозионной стойкости металлов в условиях радиации особенно актуальны для ядерной энергетики и реакторостроения.

Подробное рассмотрение этих процессов выходит за пределы нашей книги и для углубленного ознакомления с этими вопросами следует обратиться к специальной литературе.

Термодинамические свойства некоторых простых веществ и химических соединений при стандартных условиях

Вещество	Состояние	$\Delta H_f^{298,15}$, кДж/моль	$S^{298,15}$ Дж/(моль·К)	Вещество	Состояние	$\Delta H_f^{298,15}$, кДж/моль	$S^{298,15}$ Дж/(моль·К)
H ₂	Газ	0,00	130,6	N ₂ O ₄	Газ	9,37	304,3
H ⁻	Газ	217,98	114,6	N ₂ O	Газ	81,55	220,0
H ⁺	Газ	1536,2	108,44	N ₂ O ₅	Газ	(12,5)	—
H ⁻	Газ	125,08	108,44	CH ₄	Газ	— 74,85	186,19
H ₂ O	Газ	— 241,84	188,74	C ₂ H ₆	Газ	— 84,67	229,5
H ₂ O	Жидк.	— 285,84	69,96	C ₂ H ₄	Газ	52,28	219,4
H ₂ O	Крист.	— 291,85	39,33	C ₂ H ₂	Газ	226,75	200,8
O ₂	Газ	0,00	205,03	C ₃ H ₈	Газ	— 103,9	269,9
O	Газ	249,18	160,95	n-C ₄ H ₁₀	Газ	— 124,7	310,0
O ⁺	Газ	1568,8	154,85	CH ₃ OH	Жидк.	— 238,7	126,7
O ⁻	Газ	101,43	157,69	CH ₃ F	Газ	— 247	222,8
O ₃	Газ	142,3	238,8	CH ₃ Cl	Газ	— 82,0	233,5
N ₂	Газ	0,00	191,5	CH ₃ NH ₂	Газ	— 28,03	241,6
N	Газ	471,0	153,0	C ₆ H ₆	Газ	82,93	269,2
N ⁺	Газ	1885,0	159,3	C ₆ H ₆	Жидк.	49,04	173,2
NO	Газ	90,37	210,62	C ₆ H ₅ OH	Крист.	— 162,8	142,0
NO ₂	Газ	33,89	240,45	Si	Крист.	0,00	18,72
SiCl ₄	Жидк.	— 671,4	239,7	C	Алмаз	1,897	2,38
SiO ₂	Кварц.	— 859,3	42,09	CO	Газ	— 110,5	197,4
Ge	Крист.	0,00	42,38	CO ₂	Газ	— 393,5	213,6
GeCl ₄	Жидк.	— 544,0	—	MgCl ₂	Крист.	— 641,83	89,54
GeO ₂	Крист.	— 539,47	52,3	Al	Крист.	0,00	28,3
Li	Крист.	0,00	28,2	Al ₂ O ₃	Корунд	— 1675	50,94
LiCl	Крист.	— 408	59,2	AlCl ₃	Крист.	— 697,4	167,2
Na	Крист.	0,00	52,0	Ti	Крист.	0,00	30,3
NaCl	Крист.	— 410	72,2	TiCl ₄	Жидк.	— 800	252
K	Крист.	0,00	63,5	TiO ₂	Крист.	— 942,0	50,6
KCl	Крист.	— 435	82,5	α-Fe	Крист.	0,00	27,56
Mg	Крист.	0,00	32,55	Fe ₂ O ₃	Крист.	— 821,32	89,96
MgO	Крист.	— 601,24	26,94	Fe ₃ O ₄	Крист.	— 1117,71	151,46
F ₂	Газ	0,00	202,9	FeO	Крист.	— 263,68	58,79
F	Газ	79,51	158,64	W	Крист.	0,00	32,76
F ⁻	Газ	— 259,7	145,47	WO ₃	Крист.	— 841,0	83,2
Cl ₂	Газ	0,00	223,0	WC	Крист.	— 41,4	—
Cl	Газ	121,3	165,09	WF ₆	Крист.	— 681	—
Cl ⁻	Газ	— 233,6	153,25	Mo	Крист.	0,00	28,58
Br ₂	Газ	0,00	152,3	MoO ₃	Крист.	— 767,0	78,0
Br	Газ	111,84	174,90	Mn	Крист.	0,00	31,7
Br ⁻	Газ	— 218,86	163,38	MnO	Крист.	— 384,93	60,25
I ₂	Газ	62,24	260,58	MnO ₂	Крист.	— 519,65	53,14
I	Газ	106,76	180,7	MnCl ₂	Крист.	— 482,0	117,0
I ⁻	Газ	— 195,00	169,2	Zn	Крист.	0,00	41,6
HF	Газ	— 268,61	173,51	ZnCl ₂	Крист.	— 415,0	108,2
HCl	Газ	— 92,3	186,70	Cu	Крист.	0,00	33,3
HBr	Газ	— 35,98	198,40	CuCl	Крист.	— 134,5	91,5
HI	Газ	25,94	206,3	Ag	Крист.	0,00	42,6
C	Графит	0,00	5,74	AgCl	Крист.	— 126,8	96,0

ЛИТЕРАТУРА

- Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. 3-е изд. — М.: Высшая школа, 1981.
- Введение в общую химию/Под ред. Г. П. Лучинского. — М.: Высшая школа, 1980.
- Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. — М.: Высшая школа, 1972.
- Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. — М.: Мир, 1982, т. I, II.
- Жук. Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. — М.: Металлургия, 1968.
- Карапетьянц М. X. Введение в теорию химических процессов. 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1975.
- Киреев В. А. Курс физической химии. — М.: Химия, 1975.
- Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. 2-е изд. — М.: Химия, 1975.
- Курс общей химии/Под ред. Н. В. Коровина. — М.: Высшая школа, 1981.
- Курс химии/Под ред. Г. П. Лучинского, В. И. Семишина. 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1972, ч. II.
- Некрасов Б. В. Основы общей химии. 3-е изд. — М.: Химия, 1973, т. I, II.
- Оленин С. С., Фадеев Г. Н. Неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1979.
- Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1973.
- Реми Г. Курс неорганической химии. 3-е изд. — М.: Мир, 1963, т. I; 1966, т. II.
- Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А., Слонимский Г. Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. 2-е изд. — М.: Химия, 1966.
- Харин А. Н., Катаева Н. А., Харина Л. Т. Курс химии. 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1983.
- Чистяков Ю. Д., Райнова Ю. П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. — М.: Металлургия, 1979.
- Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии. — М.: Госхимиздат, 1954, т. I, 1957, т. II.

Справочная литература

- Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1983.
- Свойства неорганических соединений: Справочник/Ефимов А. И., Белорукова Л. П., Василькова И. В., Чечев В. П. — Л.: Химия, 1983.
- Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. 2-е изд. — Л.: Химия, 1978.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авогадро закон 14
Авогадро постоянная 15
Адгезия 214
Адсорбция 133, 216
Аккумуляторы 252
Активностей ряд (Бекетов) 234
Активность электролита 194
Акцептор 87
Акцепторная примесь 432
Алкоголи, фенолы 457
Аллотропия 10
Алюминий свойства, сплавы 403
Алюмосиликаты 418
Альбит 290
Альдегиды, кетоны 458
Амблигонит 290
Аминопласты 485
Аминопроизводные 463
Ангидриды карбоновых кислот 462
Анизотропия 95
Аниониты 307
Анодно-механическая обработка 256
Антимонит 424
Атом 9
— стабильный 53
— возбужденный 53
Атомные орбитали 43
— — гибридизация 53
— — перекрытие 72
Атомный радиус 58
Ацетилен 444
- Баддалеит 325
Бензол, строение 446
Берилл 297
Бериллий, свойства 300
— сплавы 299
Боксит 402
Бор, карбиды, нитриды 406
— свойства 403, 404
Бориды металлов 403
Браунит 351
Бронзы 385
- Бура 402
Буферные растворы 202
- Ванадий 334
Ванадинит 333
Висмут, свойства 424
Висмутин 424
Внутренняя энергия 140
Водородная связь 90
Водородный показатель 204
— — определение 239
Водородный электрод 233
Волластонит 297
Волновая функция электрона 40
Волновое число 27
Вольфрам, свойства 341, 342
Вольфрама карбид 343, 349
Восстановители 226
Вторичные процессы 245
Высаливание 201
Выход квантовый 129
Выход по току 243
- Галлий, свойства 406
Галмей 392
Гальванический элемент 231
Гальванопластика 256
Гальваностегия 255
Гаусманит 351
Гашеная известь 303
Гель 223
Гематит 362
Германий, свойства 413
Гетит 362
Гибридизация 56
Гидратация 186
Гидриды 292, 300, 328
Гидролиз 204
Гидроэлектрометаллургия 287
Глауберова соль 290
Гомологические ряды 439
Гринохит 392
Гунда правило 49

- Давление пара 174
 — парциальное 17
 Деполяризаторы 248
 Деполяризация водородная и кислородная 515
 Деструкция полимеров 499
 Дефекты кристаллической решетки 110
 — — — дислокации винтовые 112
 — — — — линейные 111
 — — — — точечные (вакансии) 111
 Диаграммы плавкости 269
 Дипольный электрический момент 80
 Дисперсные системы 218
 Диспропорционирование 474
 Диссоциация газов 156
 — электролитов 187
 Диффузия 130
 Диэлектрики 431
 Донор 432
 Донорно-акцепторная связь 87
 Донорные примеси 432

 Емкость гальванического элемента 250

 Жаропрочность 511
 Жаростойкость 511
 Железо, свойства 362
 — сплавы 363
 Жесткость воды 305

 Закон Гесса 137
 — Гука 267
 — действующих масс 117
 — Дюлонга и Пти 13
 — кратких отношений 13
 — Лавуазье — Лапласа 136
 — Планка 31
 — постоянства состава 12
 — простых объемных отношений 13
 — распределения 176
 — Рауля 182
 — Стокса 219
 — сохранения материи 11
 — эквивалентов 12
 Заряд электрона 27
 — ядра 29

 Заселение (заполнение) орбиталей 48
 Защита металлов от коррозии 521
 — внешним потенциалом 528
 Защитные слои 523
 — — — металлические 526
 — — — неорганические 524
 — — — органические 524
 Золото, свойства 385
 Золь 222
 Зона валентная 431
 — запрещенная 431
 — проводимости 431
 Зонная теория 430

 Изобары 63
 Изотоны 63
 Изотопы 63
 Ильменит 325
 Ингибиторы 522
 Индукционные силы 91
 Индукция в органических молекулах 449
 Интерметаллиды 396
 Иониты 307
 Ионная связь 83
 Ионное произведение воды 204
 Иридий, свойства 378

 Каинит 290
 Калий, свойства 291
 Каолинит 402
 Карбид кальция 305
 Карбиды металлов 331, 339, 348, 359, 375
 Карбонилы металлов 373
 Карбоновые кислоты 460
 Карналлит 297
 Касситерит 412
 Катализ 131
 — гетерогенный 133
 — гомогенный 132
 Катиониты 307
 Квант 32
 Квантовое число 32
 — — главное 32, 46
 — — магнитное 36
 — — орбитальное 35
 — — спиновое 36

- Кварц 415, 417, 419
 Кварцевое стекло 419
 Керамика 420
 Киноварь 392
 Классификация полимеров 470, 479
 Кобальт, свойства 364
 Когезия 215
 Коллоидные растворы 218
 — — коагуляция 223
 — — пептизация 223
 — — строение 222
 Константа диссоциации 202
 — — криоскопическая 182
 — — равновесия 154
 — — эбуллиоскопическая 183
 Контактные потенциалы 246
 Концентрации безразмерные 173
 — моляльные 171
 — молярные 172
 — нормальные 172
 — процентные 170
 Координационное число 88, 101
 Координационные кристаллы 107
 Коррозия химическая 507
 Коррозия электрохимическая 512
 — — под внешним потенциалом 520
 — — внутренние гальванические пары 513
 — — под механическим напряжением 516
 Кремний, свойства 412, 413
 Кремнийорганические полимеры 490
 Кристалл 95, 100
 Кристаллические решетки 100
 — — атомные 103
 — — — ионные 106
 — — — металлургические 108
 — — — молекулярные 107
 Кристаллические системы 97
 Коэффициент активности 196
 — диссоциации 189
 — растворимости 176
 Куприт 383
- Лантаноиды 320
 Латунь 385
 Линейные полимеры 496
- Линии спектральные водорода 26, 34
 Литий, свойства 291
 Лопарит 334
 Лучи каналовые 27
 — катодные 27
 — рентгеновские 28
- Магнетит 297
 Магнетит 362
 Магний, свойства 299
 Максимальная активность электролита 194
 Малахит 383
 Марганец, свойства 352
 Медный блеск 383
 Медь, свойства 384
 — сплавы 385
 Межмолекулярные силы (Ван-дер-Ваальса) 91
 Менделеева Д. И. периодический закон 20
 Металлическая решетка 108
 — — гексагональная плотной упаковки (ГПУ) 109
 — — гранцентрированная кубическая (ГЦК) 109
 — — объемно центрированная (ОЦК) 108
 Металлическая связь 108, 263
 Металлообразные соединения (металлиды) 331
 Металлотермия 286
 Металлы, обзор 262
 — *s*-металлы 290
 — *d*-металлы 308
 — *p*-металлы 406, 420, 423
 — *f*-металлы 320
 Мишметалл 321
 Мозли закон 29
 Молекула 9
 — строение 68
 Молекулярная орбиталь (МО) 72
 — — разрыхляющая 73
 — — связывающая 73
 Молибден, свойства 341, 342
 Моль 16
 Молярная доля 17
 Монацит 320

- Надсерная кислота 243
 Натрий, свойства 291
 Нейтрон 62
 Никель, свойства 366
 Ниобий, свойства 334
 Нитраты 295
 Нитриды 295, 304, 416
 Нитросоединения 464
 Нормальные (стандартные) потенциалы 234
 Обобщенный потенциал иона 84
 Обработка поверхностей электрохимическая 254
 Окисления степень 225
 Окислители 226
 Окислительно-восстановительные реакции 225
 — цепи 236
 Олигомеры 488
 Олово, свойства 412
 Оптические изомеры 440
 Орбита 32, 33
 Орбиталь 43
 — взаимное проникновение 43
 — водорода 43
 — гибридизация 53
 — гибридизация орбиталей углерода 56, 57
 — перекрытие 71
 Ортоклаз 402
 Осмий, свойства 376
 Осмотическое давление 184
 Палладий, свойства 376
 Парциальное давление 17
 Периодическая система Д. И. Менделеева 20
 — — варианты 22
 Пероксид водорода 303
 Перенапряжение водорода 249
 Период полураспада 64, 119
 Пермутиты 306
 Перовскит 325
 Пероксиды 293
 Пирит 362
 Пиrolюзит 351
 Пирометаллургия 286
 Платина, свойства 376
 Платиновые металлы 376
 Поверхностная энергия Гиббса 209
 Поверхностно-активные вещества 212
 Подвижность ионов 199
 — электронов 431
 — вакансий 431
 Полимеры 469
 — гетероцепные 471
 — карбоцепные 470
 — неорганические 471
 — элементарноорганические 471, 490, 494
 Полиморфизм 96
 Полупроводниковые материалы 426
 Поляризация электродов 247
 Полярные молекулы 80
 Потенциал ионизации 44
 — окислительно-восстановительный 238
 — разложения 241
 — стандартный 232
 Потенциальная яма 9
 Поток ламинарный 131
 — турбулентный 131
 Правило Вант-Гоффа 123
 — фаз Гиббса — Коновалова 164
 Примесная проводимость 432
 Принцип де Бройля 39
 — Ле Шателье 162
 — Паули 47
 Проводимость полупроводников 428
 Производство растворимости 202
 Протекторная защита 529
 Протон 63
 Работа выхода 265
 — ионизации 44
 Равновесие обратимых реакций 159
 Радий 30
 Радикалы 440
 Радиоактивность 30
 — искусственная 30
 Радиусы атомов 58
 — атомов и ионов 292, 300, 322, 323, 325, 333, 343, 354, 367, 378, 386, 394
 Расплавы электролитов 200
 Раствор 169
 — насыщенный 175
 — ненасыщенный 174

- пересыщенный 175
- Растворимость 176
- газов в жидкостях 176
- газов в металлах 279
- жидкости в жидкости 176
- Растворы твердые 273
- Расчет элементарных ячеек 102
- Реакции второго порядка 120
 - гетерогенные 129
 - гетеролитические 451
 - гомогенные 116
 - гомолитические 450
 - необратимые 116
 - обратимые 116, 162
 - окислительно-восстановительные 273
 - первого порядка 118
 - поликонденсации 481
- Реакции полимеризации 473
 - сложные 121
 - цепные 124
- Редкоземельные элементы 320
- Резерфорда опыты 31
- Релаксация 498
- Рений, свойства 353
- Рентгенографические плоскости 100
- Рентгенография кристаллов 99
- Решетка кристаллическая 100
 - алмаза и графита 105, 106
- Родий, свойства 376
- Родонит 351
- Ртуть, свойства 393
- Руды 284
- Рутений 376
- Рутил 325
- Ряд активностей 234
 - напряжений 234
- Свинец, свойства 412
- Серебро, свойства 384
- Сивертса закон 279
- Сидерит 362
- Силаны 414
- Силициды металлов 332, 339, 349, 360, 375
- Сильвин 290
- Сильные электролиты 195
- Симметрия кристаллов 97
 - оси симметрии 96
 - плоскости симметрии 96
 - центр симметрии 96
- Система бивариантная 166
 - гетерогенная 165
 - гомогенная 154
 - замкнутая 139
- Система изолированная 139
 - моновариантная 165
 - незамкнутая 139
 - невариантная 165
 - термодинамическая 139
- Скандий, свойства 323
- Скачок потенциала 230
- Скорость гетерогенной реакции 129
 - гомогенной реакции 116
 - коррозии 517
 - обратимой реакции 159
- Смолы ионообменные 307
- Сода 295
- Сольватация 186
- Спектры видимых лучей 26
 - инфракрасных лучей 27
 - расчет по Бору 33
 - рентгеновских лучей 28
 - ультрафиолетовых лучей 27
- Спин электрона 37
- Сплавы 269
 - интерметаллиды 275
 - твердые растворы 273
 - эвтектические 271
- Сподумен 290
- Сродство к электрону 60
- Стали 366
- Стандартные (нормальные) потенциалы 234
- Стандартные условия 142
- Старение полимеров 501
- Степень диссоциации газов 156
 - полимеризации 470, 502
 - свободы 165
 - электролитической диссоциации 188
- Столкновения ионизирующие 45
 - неупругие 45, 116
 - упругие 45, 116
- Стронций, свойства 300
- Сульфиды Fe, Co, Ni 374
- Суммарное спиновое число 48
- Супероксиды 293

- Сурьма, свойства 424
 Суспензии 218
- Таллий, свойства 404
 Тантал, свойства 334, 335
 Танталит 334
 Твердость 267
 Твердый раствор 273
 Текучесть полимеров 501
 Температура деструкции 499
 — критическая 93
 — стеклования 499
 — текучести 499
 Теория Н. Бора 32
 Тепловой эффект реакции 137
 Термический КПД 146
 Термодинамики законы
 — второй 145
 — первый 140
 Термодинамическая система 139
 Термохимии законы
 — Гесса 137
 — Лавуазье — Лапласа 137
 Тетрахлориды
 — германия 415
 — кремния 415
 — титана 328
 Титан, свойства, сплавы 326, 327
 Титанорганические смолы 494
 Томашева Н. Д. кривая поляризации анода 248
 Транспассивация 248
- Ударная вязкость 268
 Углерод (алмаз) 105
 — гибридизация орбиталей 57
 — графит 106
 — диоксид, строение 82
 — карбин 106
 Углеродная единица 15
 Углеводороды непредельные 445
 — предельные 445
 — циклические 445
 Угол смачивания 214
 Уравнение Вульфа — Брэггов 98
 — Нернста 232
 — состояния газов 16
 — Шредингера 41
- Фаза гетерогенной системы 139, 165
 Фазовая диаграмма 180
 Фарадея число 12
 Фенакит 297
 Ферросплавы 334, 341, 351
 Флотация 213
 Флюорит 301
 Фотопроцессы 389
 Фторбериллаты 301
 Фтортитанаты 329
- Химическая связь 68
 — водородная 90
 — донорно-акцепторная 87
 Химическая связь ионная 83
 — — ковалентная неполярная 70
 — — ковалентная полярная 80
 — — координативная 86
 — σ -связи 72
 — π -связи 74
 — δ -связи 75
 Химотроника 257
 Холла эффект 264
 Хризоберилл 297
 Хром, свойства 342
 Хроматы, дихроматы 347
 Хромистый железняк 340
 Хромовый ангидрид 347
- Цемент 420
 — Сореля 302
 Церий, свойства 322
 Цинк, свойства 392
 Цинковая обманка 392
 Циркон 325
 Цирконий, свойства 326, 327
- Число компонентов 164
 Чугуны СЧ; КЧ; ВЧ 364
- Шеелит 340
 Ширина запрета 430
 Ширина области гомогенности 12
 Шкала удельных сопротивлений 428
 Шлак 363
 Шлам 384
 Шпинель 348
 Штейн 384
 Щелочно-земельные металлы 296
 Щелочные металлы 290

- ЭДС — электродвижущая сила 229
Эквивалент химический 12
— электрохимический 243
Экзотермические реакции 136
Электролиз 240
Электролит 187
Электролитическая диссоциация 187
Электрометаллургия 287
Электронная эмиссия 264
Электронные уровни 38
Электроотрицательность 60
Электрическая проводимость электролитов 197
— — удельная 198
— — молекулярная 199
— — эквивалентная 199
Электрофорез 223
Электрохимическая обработка металла (ЭХО) 256
Элемент химический 10
Элементарная ячейка 100
Элементы гальванические 232, 250
Эмульсии (СОЖ) 224
Эндотермические реакции 136
Энергия активации 116
Энергия внутренняя 140
— Гиббса 148
— кристаллической решетки 107
— связи 76
Энтальпия 141
— разность 142
— сгорания 145
Энтропия 147
— концентрационная часть 149
— тепловая часть 148
— уравнение Больцмана 151
Эфиры 457
Ядерные реакции 64, 65
Ядро атома 62

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава первая. Основные законы и понятия химии	5
1.1. Введение	5
1.2. Основные понятия и определения	8
1.3. Основные законы химии	11
Глава вторая. Периодический закон Д. И. Менделеева и строение атомов	20
2.1. Периодический закон Д. И. Менделеева	20
2.2. Варианты периодической таблицы элементов Д. И. Менделеева и принципы их построения	22
2.3. Экспериментальные основания учения о строении атомов	26
2.4. Теория строения атома водорода Нильса Бора	32
2.5. Элементы волновой механики атомов	39
2.6. Строение сложных атомов	45
2.7. Возбужденные атомы и гибридизация атомных орбиталей	53
2.8. Строение атомов и их основные физико-химические характеристики. Периодичность изменения свойств	57
2.9. Строение атомных ядер и ядерные процессы	62
Глава третья. Химическая связь и строение молекул	68
3.1. Введение	68
3.2. Ковалентная неполярная связь	70
3.3. Направленность химических связей и геометрия молекул	78
3.4. Ковалентная полярная связь	80
3.5. Ионная связь	83
3.6. Образование других видов химической связи	85
Глава четвертая. Строение твердого тела. Кристаллы	93
4.1. Введение	93
4.2. Макроскопические свойства кристаллов	95
4.3. Внутреннее строение кристаллов	98
4.4. Виды элементарных ячеек кристаллов по характеру частиц и энергиям связей	103
4.5. Металлическая связь и кристаллы металлов	108
4.6. Реальные кристаллы и нарушения кристаллической структуры	110
Глава пятая. Химическая кинетика и катализ	114
5.1. Введение. Общие положения и понятия	114
5.2. Скорости гомогенных необратимых реакций	116
5.3. Цепные реакции	124
5.4. Кинетика фотохимических реакций	128
5.5. Скорости необратимых реакций в гетерогенной среде	129
5.6. Гомогенный и гетерогенный катализ	131
Глава шестая. Энергия и химические реакции	136
6.1. Химические реакции как источники или потребители энергии	136
6.2. Законы термохимии	137
6.3. Элементы химической термодинамики	139
6.4. Первое начало термодинамики	140
6.5. Элементы второго начала термодинамики	145

6.6. Энтропия	148
6.7. Энергия Гиббса и расчет равновесий	153
6.8. Расчет равновесия в гомогенной среде	154
6.9. Вычисление констант равновесия	158
6.10. Исследование возможности и направления обратимых химических реакций	159
6.11. Равновесие в гетерогенной среде	164
Глава седьмая. Растворы	169
7.1. Введение	169
7.2. Термодинамические свойства растворов	173
7.3. Физико-химические процессы при образовании растворов	185
7.4. Электролиты	187
7.5. Электрическая проводимость электролитов	197
7.6. Равновесия в растворах электролитов	201
Глава восьмая. Поверхностная энергия. Дисперсные системы	208
8.1. Общие положения	208
8.2. Смачивание и растекание	213
8.3. Адсорбция	216
8.4. Дисперсные системы. Коллоидные растворы	218
Глава девятая. Элементы электрохимии и применение электрохимических процессов в машиностроении	225
9.1. Окислительно-восстановительные реакции	225
9.2. Энергетика окислительно-восстановительных процессов и создание электродвижущей силы (ЭДС)	227
9.3. Возникновение скачка потенциала на границе металл — электролит	230
9.4. Окислительно-восстановительные гальванические элементы	236
9.5. Обратимые гальванические элементы и их применение	239
9.6. Электролиз	240
9.7. Реальные электрохимические процессы. Явление поляризации электродов	246
9.8. Практическое применение электрохимических процессов в машиностроительной технологии и технике	250
Глава десятая. Общие свойства металлов	262
10.1. Введение. Металлы в периодической системе Д. И. Менделеева	262
10.2. Физические свойства металлов	263
10.3. Растворы в металлических системах, сплавы и диаграммы плавкости	269
10.4. Взаимодействие металлов с элементарными окислителями, кислотами, щелочами и водой	280
10.5. Природные соединения металлов и общие методы получения их в свободном состоянии	284
Глава одиннадцатая. Свойства s-металлов	290
11.1. Щелочные металлы	290
11.2. Щелочно-земельные металлы	296
Глава двенадцатая. Обзор свойств и применение d-металлов	308
12.1. Введение	308
12.2. Физические свойства d-металлов	309
12.3. Химические свойства d-металлов	314
12.4. d- и f-Металлы III группы	319
12.5. d-Металлы IV группы	325
12.6. d-Металлы V группы	333
12.7. d-Металлы VI группы	333
12.8. d-Металлы VII группы	351

12.9. <i>d</i> -Металлы VIII группы	361
Семейство железа	362
Платиновые <i>d</i> -металлы VIII группы	376
12.10. <i>d</i> -Металлы I группы	382
12.11. <i>d</i> -Металлы II группы	391
12.12. Интерметаллические соединения <i>d</i> -металлов между собой	396
Глава тринадцатая. Обзор свойств некоторых <i>p</i>-элементов	400
13.1. Введение	400
13.2. <i>p</i> -Элементы IIIA-группы	401
13.3. <i>p</i> -Элементы IVA-группы	410
13.4. <i>p</i> -Элементы VA-группы, имеющие металлический характер	423
13.5. Полупроводниковые материалы и их свойства	426
Глава четырнадцатая. Элементы органической химии	437
14.1. Введение	437
14.2. Возбуждение и гибридизация орбиталей атома углерода. Строение углеводородов	438
14.3. Строение и реакционная способность органических соединений	448
14.4. Производные углеводородов	453
14.5. Вещества с большим числом функциональных групп. Вещества со смешанными функциями	465
Глава пятнадцатая. Полимерные материалы и их физико-химические свойства	469
15.1. Введение	469
15.2. Синтетические полимеры	471
15.3. Получение полимеров реакциями полимеризации	473
15.4. Реакции поликонденсации и свойства некоторых полимеров, получаемых этим методом	481
15.5. Элементарорганические полимеры, их свойства и применение	490
15.6. Физико-химические свойства полимеров	495
Глава шестнадцатая. Коррозия и защита металлов. Химическая стойкость материалов	505
16.1. Введение	505
16.2. Химическая коррозия	507
16.3. Электрохимическая коррозия под действием внутренних макро- и микрогальванических пар	512
16.4. Электрохимическая коррозия, возникающая под действием внешней разности потенциалов	520
16.5. Защита металлов от коррозии	521
16.6. Защита металлов от коррозии внешним потенциалом	528
16.7. Химическая стойкость металлов	529
Приложение	531
Литература	533
Предметный указатель	534

Василий Васильевич Фролов

ХИМИЯ

Зав. редакцией **С. Ф. Кондрашкова**

Редактор **Т. С. Костян**

Мл. редакторы **С. М. Ерохина, Л. С. Макаркина**

Художественный редактор **Т. В. Панина**

Художник **Э. А. Марков**

Технический редактор **Л. А. Муравьева**

Корректор **С. К. Завьялова**

ИБ № 5513

Изд. № Хим-724. Сдано в набор 26.04.85. Подп. в печать 13.12.85. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. офс. кн. журн. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 34 усл. печ. л. + 0,25 усл. печ. л. форзац. 68,25 усл. кр.-отт. 34,82 уч.-изд. л. + 0,35 уч.-изд. л. форзац. Тираж 55 000 экз. Заказ № 361. Цена 1 р. 40 к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.