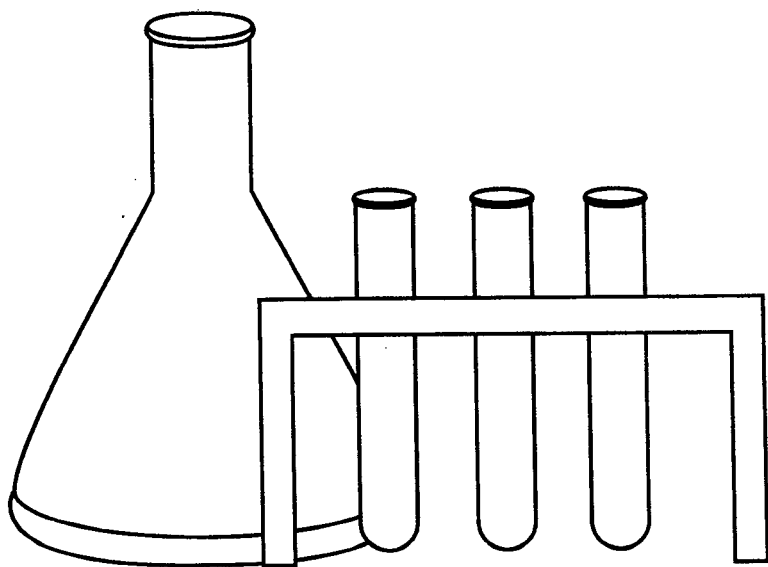


Конспект лекций
по курсу

“Химия”

О. А. Лебедев



Кафедра физической химии СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

ПО КУРСУ

«ХИМИЯ»

**Санкт-Петербург
2007 г.**

Фундаментальная наука «химия» является одним из разделов естествознания, т.е. комплекса наук об окружающем нас **материальном мире**.

В своей практической деятельности человек имеет дело с конкретными проявлениями материи – **с веществами**.

Понятию «вещество» можно дать два определения:

1) вещество – отдельный вид материи, обладающий при определенных условиях постоянными физическими свойствами – физическими константами (определенной плотностью, температурами плавления и кипения, растворимостью и т.д.). Примеры веществ: известь, азот, аргон, сера, медь, спирт, вода и т.д.;

2) вещество – все то во Вселенной, что в состоянии покоя имеет массу – **массу покоя**. Другие формы материи не имеют массы покоя. Это – различные физические поля: электромагнитное, гравитационное, ядерное. Они связывают частицы вещества друг с другом, передают действие от одних частиц к другим. Вещество и поле могут превращаться друг в друга.

Число известных ныне веществ очень велико. Так, неорганических веществ известно более 100 тысяч, органических – значительно более 10 млн.

Только чистое вещество обладает набором строго определенных констант. Понятие «чистота материала» зависит от области применения данного материала. **Вещество считается достаточно чистым, если содержание примесей в нем не препятствует использованию этого вещества для заданной цели.**

По степени очистки в химической практике вещества подразделяется на:

- 1) **чистые**, марка «ч», содержание примесей в них колеблется от $2 \cdot 10^{-5}$ до 1% (мас.);
- 2) **чистые для анализа**, «ч.д.а.», от $1 \cdot 10^{-5}$ до 0,7%;
- 3) **химически чистые**, «х.ч.», от $5 \cdot 10^{-6}$ до 0,5%;
- 4) **особо-чистые**, «о.ч.», не свыше 0,05%.

Химия – наука, которая изучает состав и свойства веществ, а также их превращения, в результате которых образуются новые вещества, с новыми свойствами.

При превращениях выделяется или поглощается энергия в форме тепла, света, электроэнергии и т.д. Энергетические эффекты реакций изучает особый раздел химии – **термохимия**.

Химические изменения неразрывно связаны с физическими изменениями. На стыке двух наук (химии и физики) возникла **физическая химия**, охватывающая все вопросы теории химических превращений и рассматривающая влияние физических параметров (температуры, давления, степени дисперсности и т.д.) на химические процессы и химического состава на физические свойства веществ.

Настоящий курс включает в себя следующие разделы:

- 1) Периодический закон в свете учения о строении атома.
- 2) Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие.
- 3) Элементы теории твердого состояния.
- 4) Основы химической термодинамики.
- 5) Основы химической кинетики.
- 6) Физико-химический анализ.
- 7) Растворы.
- 8) Основы электрохимии.
- 9) Коррозия металлов и методы борьбы с ней.
- 10) Поверхностные явления.
- 11) Химическая идентификация.
- 12) Методы глубокой очистки веществ.
- 13) Высоко-молекулярные соединения.

1. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН В СВЕТЕ УЧЕНИЯ О СТРОЕНИИ АТОМА

1) Квантовые числа, s-, p-, d-, f-состояния электронов. Принцип Паули. Строение электронных оболочек атомов

Состояние любого электрона в атоме может быть охарактеризовано с помощью набора четырех так называемых **квантовых чисел**: n, l, m, s .

Главное квантовое число « n » характеризует общий уровень энергии электрона. Если уподобить электрон облаку отрицательного заряда, то « n » определяет общие размеры (габариты) электронного облака: « n » принимает целочисленные значения 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7...

Группа электронов одного и того же энергетического уровня образует электронный слой (оболочку), при этом слоям, отвечающим определенным значениям « n » присвоены буквенные обозначения:

n	1	2	3	4	5	6	7
букв. обозн.	K	L	M	N	O	P	Q

K – ближайший к атомному ядру слой, Q – наиболее удаленный.

Электронные уровни подразделяются на **подуровни**, различающиеся по максимальным значениям момента количества движения $m \cdot h$,

где m – масса электрона, v – скорость движения электрона на орбите, r – радиус так называемой «боровской» орбиты.

Число подуровней равно номеру уровня, т.е. на уровне K имеется только один подуровень s; на L – два: s и p; на M – три: s, p, d; на N – четыре: s, p, d, f. Максимальное число подуровней в электронных оболочках атомов известных ныне элементов равняется **четырем**.

Энергетическое состояние электрона на подуровне характеризуется с помощью **побочного** (или **орбитального**) квантового числа « l », определяющего форму электронного облака; l принимает значения на единицу меньше главного квантового числа « n », т.е. $l = n-1$: 0, 1, 2, 3, 4...

Таким образом, для подуровня s $l=0$, для p $l=1$, для d $l=2$, для f $l=3$.

Электроны одного и того же подуровня также могут различаться по своему энергетическому состоянию вследствие различной ориентации электронных облаков в пространстве. Это различие определяется с помощью магнитного квантового числа « m », принимающего значения от $-l$ до $+l$ через 0. Таким образом, число значений « m » для данного подуровня составляет: $\Sigma m = 2l + 1$. Например, для f ($l = 3$): $m = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$, т.е. всего 7 значений.

Четвертым квантовым числом является так наз. спиновое « s », которое можно упрощенно трактовать (если уподобить электрон крошечному шару-

ку) как вращение электрона вокруг собственной оси по часовой стрелке и против: $+1/2$ и $-1/2$ в единицах $\hbar/(2\pi)$, где $\hbar = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Принцип В. Паули (1925 г.): в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

У двух электронов могут быть попарно одинаковыми n , l и m -квантовые числа, но они обязаны различаться по значениям « s ».

Таким образом, число электронов на подуровне с квантовым числом « l », очевидно, составляет $2(2l+1)$: $s(l=0) - 2$ электрона, $p(l=1) - 6$, $d(l=2) - 10$, $f(l=3) - 14$.

Наибольшее число электронов Z в оболочке с главным квантовым числом « n »:

$$Z = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2[1 + 3 + 5 + \dots (2n-1)] = 2n^2.$$

На уровне К – 2 электрона, на L – 8, на M – 18, на N – 32.

Максимальное число электронов на одном энергетическом уровне в электронных оболочках атомов известных ныне элементов составляет 32.

Ограничение принципа Паули: внешний электронный уровень атомов (кроме элемента №46 – Pd) может состоять максимум из двух подуровней – s и p , т.е. максимально возможное число электронов на внешнем уровне отвечает электронной конфигурации $s^2 p^6$ (8 электронов).

Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням

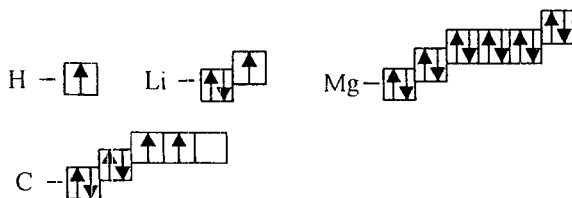
Энергетический уровень		Энергетический подуровень		Магнитное квантовое число m	Число энерг. сост. на подуровне: $2l+1$	Макс. число электр. на подуровне: $2(2l+1)$	Макс. число электронов на уровне: $2n^2$
букв. обозначение	n	букв. обозначение	l				
K	1	s	0	0	1	2	2
L	2	s	0	0	1	2	8
		p	1	+1, 0, -1	3	6	
M	3	s	0	0	1	2	18
		p	1	+1, 0, -1	3	6	
		d	2	+2, +1, 0, -1, -2	5	10	
N	4	s	0	0	1	2	32
		p	1	+1, 0, -1	3	6	
		d	2	+2, +1, 0, -1, -2	5	10	
		f	3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	7	14	

Запись распределения электронов по энергетическим подуровням и уровням осуществляется или с помощью электронных формул, или с помощью энергетических ячеек.

Примеры электронных формул:

$\text{H} - 1s^1$, $\text{Li} - 1s^2 2s^1$, $\text{Mg} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, $\text{C} - 1s^2 2s^2 2p^2$ и т.п.

Примеры энергетических ячеек:



Правило Гунда: суммарный спин электронов данного подуровня должен быть максимальным, т.е. электроны на подуровне занимают максимальное число свободных квантовых состояний.

2) Понятие о волновых свойствах электрона

Электрон в настоящее время не рассматривается как материальная точка, движущаяся по законам классической физики. Атомные частицы обладают одновременно и корпускулярными, и волновыми свойствами. Электрон как бы «размазан» в облако с отрицательным зарядом.

Луи де-Бройль: *двойственность присуща электрону, как и другим микрочастицам.*

Частице массой m , движущейся со скоростью v , присущ поступательный импульс $p = m \cdot v$. Согласно теории относительности, $p = h/\lambda$, где h – постоянная Планка ($6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), а λ – длина волны.

$m \cdot v = h/\lambda$, откуда $\lambda = h/(m \cdot v)$.

Частице с массой m , движущейся со скоростью v , отвечает волна длиной λ .

У макроскопических частиц (с большой массой) λ исчезающе мала: так, для $m = 1$ г и $v = 4$ м/с $\lambda = 10^{-29}$ см.

Электроны проявляют свойства, характерные для движения волны – *дифракцию* и *интерференцию*. По дифракционным кольцам измерили λ , которая совпала с расчетной из формулы де-Бройля.

Корпускулярные свойства электрона проявляются в том, что он действует как частица, как единое целое. Волновые свойства электрона приводят к неопределенности его положения в атоме: есть более вероятные и менее вероятные положения. Движение электрона – пульсирующее.

s-электронные облака обладают шаровой симметрией, p-облака имеют вид гантели или «восьмерки на боку».

3) Энергия ионизации атомов

Энергия ионизации – это та энергия, которую необходимо затратить на отрыв электрона с нормального уровня и удаление его на бесконечно далекий уровень. Атом при этом превращается в положительно заряженный ион.

Энергии последовательной ионизации выражаются с *помощью ионизационных потенциалов*.

Если энергию ионизации выразить в *электрон-вольтах* (эВ), то она численно совпадает с потенциалом ионизации в «В», т.к. заряд электрона = 1. Энергия ионизации может быть выражена в ккал/г-атом или в кДж/г-атом.

Потенциалы последовательной ионизации для Li (В): 5,39, 75,619, 122, 419; для К – 4,339, 31,81, 46,0, 60,9 и т.д. Скачкообразный характер изменения потенциалов ионизации указывает на то, что электроны в атомах располагаются слоями.

4) Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Д.И. Менделеев открыл периодический закон в 1869 г., дав ему следующую формулировку: *«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов»*.

Поскольку калий (ат. вес 39,102) был поставлен Менделеевым после аргона (39,948); Ni (58,71) – после Co(58,9332); J (126,9044) – после Te (127,6) и т.д. – это говорит о том, что в основу классификации элементов были положены не только атомные веса, но и совокупность всех физико-химических свойств элементов.

В 1869 г. было известно всего 63 элемента, в настоящее время 109.

В 90-е годы 19 века были открыты инертные газы, помещенные Менделеевым в нулевую группу.

Названия последних девяти элементов: №101 – Менделевий (Md), №102 – Нобелий (No), №103 – Лоуренсий (Lr), №104 – Резерфордий (Rf), №105 – Дубний (Db), №106 – Сиборгий (Sg), №107 – Борий (Bh), №108 – Хассий (Hs), №109 – Майтнерий (Mt).

Периодическая система элементов – это по сути графическое изображение периодического закона.

В настоящее время предложено большое число вариантов системы элементов – плоских, объемных, симметричных, спиральных и т.д.

К четырем основным формам системы относятся:

- короткая (8-клеточная) – предложена Д.И. Менделеевым;
- полудлинная (18-клеточная);
- длинная (32-клеточная);
- лестничная (пирамидальная).

Рассмотрим короткую форму системы. Она имеет три малых периода – 1, 2, 3-ий и четыре больших – 4, 5, 6, 7-ой. Большие периоды содержат два ряда – четный и нечетный.

Начинаются периоды с активного металла, по мере продвижения направо усиливаются неметаллические свойства элементов, а завершаются периоды инертными газами. Валентность во 2-ом и 3-ем периодах от элемента к элементу увеличивается на единицу.

В больших периодах наблюдается так называемая двойная периодичность. Так, например, в IV периоде валентность калия равна 1, марганца – 7, а у Fe, Co, Ni – 6, у Cu – 3 и т.д. У всех элементов четного ряда наблюдаются металлические свойства. Элементы от Sc до Zn аналогов в малых периодах не имеют, они как бы осуществляют переход от типичных металлов к типичным неметаллам и носят поэтому название *«переходные элементы»*.

В периодической системе имеется 8 групп. Элементы малых периодов и их аналоги в больших образуют *главные подгруппы, побочные подгруппы* образованы переходными элементами.

Наиболее типичными металлами являются элементы главной подгруппы I-ой группы, типичными неметаллами – главной подгруппы VII группы. В периодической системе насчитывается 12 элементарных полупроводников: III гр. – B; IV – C, Si, Ge, Sn (сепое); V – P, As, Sb; VI – S, Se, Te; VII – J.

Элементы группы проявляют одинаковую максимальную валентность по кислороду, равную номеру группы. Исключения: у элементов побочной подгруппы I группы максимальная валентность 3, в VIII гр. лишь Ru и Os имеют валентность 8, у остальных от 4 до 6.

Элементы главных подгрупп проявляют определенную валентность по водороду: максимум 4 у главной подгруппы IV группы, и при движении влево и вправо убыль на единицу. Таким образом, сумма валентностей по кислороду и водороду у элементов главных подгрупп IV-VII групп равна 8.

В главных подгруппах по мере продвижения вниз металлические свойства элементов усиливаются, *в побочных* – ослабевают.

Не только химические, но и физические свойства элементов (атомные радиусы, температура плавления, температура кипения, удельный вес и т.д.) изменяются периодически. *Непериодически*, т.е. непрерывно, изменяются *атомная масса, теплоемкость и рентгеновские спектры*.

Исследованиями Мозли и Чедвика установлено, что численная величина заряда атомного ядра, выраженная в единицах заряда электрона, совпадает с порядковым номером элемента в системе элементов. Таким образом, элементы в системе элементов расположены строго последовательно в порядке возрастания зарядов ядер их атомов.

Современная формулировка периодического закона: *свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер атомов элементов*.

5) Строение электронных оболочек атомов.

Правила В.М. Клечковского

Период – это последовательность атомов с одинаковым числом электронных слоев.

Электроны заполняют при застройке оболочек наиболее выгодные в энергетическом отношении подуровни.

Первый период: $\text{H}-1s^1$, $\text{He}-1s^2$; *второй период:* $\text{Li}-1s^2 2s^1$, $\text{Be}-1s^2 2s^2$, $\text{B}-1s^2 2s^2 2p^1$, $\text{C}-1s^2 2s^2 2p^2$, $\text{N}-1s^2 2s^2 2p^3$, $\text{O}-1s^2 2s^2 2p^4$, $\text{F}-1s^2 2s^2 2p^5$, $\text{Ne}-1s^2 2s^2 2p^6$; *третий период:* $\text{Na}-1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, $\text{Mg}-1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, $\text{Al}-\dots 3p^1$, $\text{Si}-\dots 3p^2$, $\text{P}-\dots 3p^3$, $\text{S}-\dots 3p^4$, $\text{Cl}-\dots 3p^5$, $\text{Ar}-1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Казалось бы, далее должен заполняться подуровень $3d$, но это, во-первых, противоречит ограничению принципа Паули, а во-вторых, подуровень $3d$ обладает более высокой энергией, чем подуровень $4s$. Поэтому у К очередной электрон поступает на подуровень $4s$, у Са застройка $4s$ заканчивается, после чего начинается со Sc и заканчивается Zn застройка подуровня $3d$. С Ga и до Kг застраивается подуровень $4p$.

Состояние электрона в атоме, описываемое тремя квантовыми числами – « n », « l », « m », т.е. определенными размерами, формой и ориентацией электронного облака в пространстве, носит название **атомная электронная орбиталь**. Энергия электрона возрастает по мере увеличения суммы $(n+l)$.

Согласно первому правилу В.М. Клечковского, *последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением $(n+l)$ к большему значению этой суммы.*

$3d: n + l = 3 + 2 = 5$; $4s: n + l = 4 + 0 = 4$.

Заполнение происходит в порядке: $4s \rightarrow 3d$.

При одинаковом значении $(n+l)$ энергия электрона тем выше, чем больше « n ».

$3d: n + l = 3 + 2 = 5$; $4p: n + l = 4 + 1 = 5$.

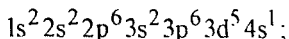
$5s: n + l = 5 + 0 = 5$.

Второе правило В.М. Клечковского: *при одинаковом значении $(n+l)$ заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении увеличения « n ».* Порядок заполнения: $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$.

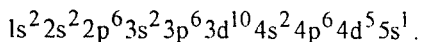
«Проскоки» (провалы) электронов с экзотермическим эффектом объясняются повышенной энергетической устойчивостью электронных структур, отвечающих полностью занятым энергетическим подуровням: у атомов Cu, Ag, Au полностью заполнены подуровни (соответственно) $3d$, $4d$ или $5d$. Повышенной энергетической устойчивостью обладают и электронные конфигурации с ровно наполовину заполненным подуровнем (например, структуры, содержащие три p -электрона во внешнем слое, пять d -электронов в пред-

внешнем слое или семь электронов f в еще более глубоко расположенном слое).

Проскок для Cr: с $4s \rightarrow$ на $3d$:



для Mo: с $5s \rightarrow$ на $4d$:



У элемента №46 – Pd произошел двойной провал: элемент расположен в V периоде, а содержит только 4 электронные оболочки.

Заполнение электронных оболочек у элементов 5 периода происходит по той же схеме, что и в 4-ом периоде.

В 6-ом периоде после заполнения подуровня $6s$ (Cs и Ba) очередной электрон поступает на $5d$ (La), после чего заполнение этого подуровня приостанавливается, и у элементов №58–71 (лантаниды) заполняется $4f$ -подуровень. Начиная с Hf (№72), возобновляется заполнение подуровня $5d$, которое заканчивается на Hg (№80), после чего от Tl до Rn идет заполнение подуровня $6p$.

У элементов 7 периода заполнение электронных оболочек происходит аналогично 6-ому периоду.

Порядок заполнения атомных электронных орбиталей: $1s^2 \rightarrow 2s^2 \rightarrow \rightarrow 2p^6 \rightarrow 3s^2 \rightarrow 3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4p^6 \rightarrow 5s^2 \rightarrow 4d^{10} \rightarrow 5p^6 \rightarrow 6s^2 \rightarrow 5d^1 \rightarrow \rightarrow 4f^{14} \rightarrow 5d^{2 \rightarrow 10} \rightarrow 6p^6 \rightarrow 7s^2 \rightarrow 6d^1 \rightarrow 5f^{14} \rightarrow 6d^{2 \rightarrow 10} \rightarrow 7p^6$.

Периодическая система, таким образом, отражает порядок заполнения электронами квантовых слоев атомов любых элементов.

4 семейства элементов – в зависимости от того, на каком подуровне появляется очередной электрон: ***s-семейство*** – это элементы главных подгрупп 1-ой и 2-ой групп, а также H и He; ***p-семейство*** – элементы главных подгрупп 3-8 гр.; ***d-семейство*** – элементы побочных подгрупп; ***f-семейство*** – лантаниды и актиниды.

Причина периодического повторения аналогичных химических и других свойств – периодическое повторение процесса застройки новых электронных оболочек.

В подгруппе у элементов содержится одинаковое количество электронов на наружной оболочке. Химические свойства элемента определяются в первую очередь числом электронов наружной оболочки и энергией их связи с атомом.

Число валентных электронов равно номеру группы. В главных подгруппах у атомов все валентные электроны находятся в наружном слое, а у атомов элементов побочных подгрупп на наружном слое находятся либо два, либо один электрон, а остальные валентные электроны (разность между номером группы и числом наружных электронов) в предпоследнем слое.

б) Энергия сродства атомов к электрону. Электроотрицательность

Энергию ионизации можно считать мерой металличности элемента: чем она меньше, тем ярче проявляются его металлические свойства. В главных подгруппах металличность нарастает с ростом заряда ядра.

С ростом числа электронов на внешней оболочке атомы легче присоединяют электроны, чем теряют. При этом атомы превращаются в *отрицательно заряженные ионы*.

Сродство атома к электрону – это количество энергии, которое выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому. Измеряется в эВ/атом, в кДж/моль. Энергия сродства к электрону – это мера неметалличности элемента. Она становится более или менее заметной величиной, начиная с элементов главной подгруппы 5-ой группы.

Для F энергия сродства к электрону составляет 350 кДж/моль, Cl 369, Br 342, I 312, O 225, S 100, N – 67, H 72.

Сумма энергии ионизации и энергии сродства к электрону – это *электроотрицательность* элемента. Чем больше электроотрицательность элемента, тем вероятнее превращение его атомов в отрицательно заряженные ионы.

Если принять относительную электроотрицательность лития за 1, то для Na она составит 0,9; K 0,8; Cs 0,7; Be 1,5; Mg 1,2; B 2; Al 1,5; Sc 1,8; C 2,5; N 3,0; O 3,5; F 4 и т.д.

Таким образом, энергия ионизации и сродство к электрону – количественные характеристики химических свойств элементов.

II. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

1) Общие сведения о химической связи

При взаимодействии атомов между ними может возникнуть химическая связь, приводящая к образованию устойчивой многоатомной системы – молекулы, молекулярного иона, кристалла. Чем прочнее химическая связь, тем больше требуется затратить энергии на ее разрыв.

При возникновении связи энергия выделяется, следовательно, уменьшается потенциальная энергия системы взаимодействующих электронов и ядер.

Потенциальная энергия образующейся молекулы меньше, чем суммарная потенциальная энергия исходных свободных атомов.

Длина связи – межъядерное расстояние в невозбужденной молекуле. Обычно это $1\div 2 \text{ \AA}$ ($0,1\div 0,2 \text{ нм}$). $1 \text{ \AA}$ (ангстрем) = 10^{-8} см .

Энергия связи – энергия, выделяющаяся при образовании данного вида связи ($150\div 1000 \text{ кДж/моль}$).

Насыщаемость связи (для ковалентной связи) – ограничение числа валентных связей, которые может дать данный атом.

Направленность связей (для ковалентных связей) определяет стереохимию молекул, т.е. их форму.

Химическая связь возникает в результате **перегруппировки электронов** - **передачи** электронов от атома к атому или **смещения** электронов, приводящего к возникновению общих электронных пар.

Различают два основных вида химической связи. Это **ионная** (электро-валентная, гетерополярная) и **атомная** (ковалентная, гомеополярная) связь. Обычно говорят об **ионной** и **ковалентной** связях. Последняя связь подразделяется на неполярную и полярную (поляризованную ковалентную).

Особой разновидностью ковалентной связи является **донорно-акцепторная** (координационная или координативная) связь.

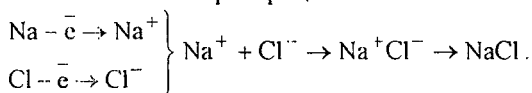
Особняком располагается металлическая связь, при которой «коллектив» катионов взаимодействует с «коллективом» электронов.

И, наконец, существует так называемая **водородная связь**, являющаяся чем-то промежуточным между собственно химической связью и межмолекулярным взаимодействием.

2) Ионная связь

В случае возникновения ионной связи между атомами или группами атомов преобладает электростатическое взаимодействие.

Эта связь возникает между атомами элементов, весьма значительно различающихся по величине электроотрицательности.



При взаимодействии твердого натрия и газообразного хлора образуется кристаллическая решетка NaCl. Ионы натрия и хлора стягиваются под воздействием сил электростатического притяжения и занимают такие положения в пространстве, в которых силы притяжения уравниваются силами отталкивания одноименно заряженных электронных оболочек ионов.

Если взаимодействие между ионами натрия и хлора происходит в растворе, то эти ионы остаются в растворе в сольватированном виде, стягиваясь при кристаллизации из раствора опять-таки в ионную решетку.

Таким образом, элементы, входящие в состав ионного соединения, всегда существуют в виде ионов, а не нейтральных атомов. Необходимо, однако, отметить, что полного разделения зарядов в ионных соединениях нет (даже у NaCl и KF), имеет место частичная ковалентность.

К ионным кристаллам неприменимо понятие «молекула», весь кристалл представляет собой одну гигантскую молекулу.

Валентность в ионных соединениях определяется по числу зарядов слагающих их ионов.

Формально «молекулу» хлористого натрия можно записать как NaCl, т.е. один ион Na^+ связан с одним ионом Cl^- . Однако, в кристаллической

решетке хлористого натрия один ион натрия связан одновременно с 6-ью ионами хлора (координационное число – число ближайших соседей иона Na^+ равно 6) и один ион Cl^- одновременно связан с 6-ью ионами Na^+ (к.ч. для Cl^- также равно 6). Для соединений с ионной связью в кристаллическом состоянии более строгой характеристикой является не валентность, а координационное число (к.ч.).

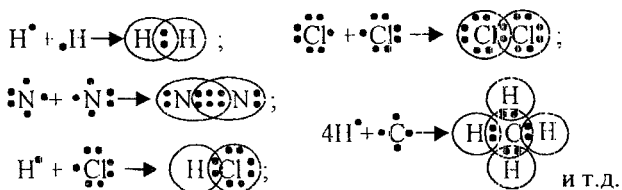
Гетерополярные соединения, состоящие из ионов, проводят электрический ток в расплавленном и растворенном состоянии (проводники второго рода).

Поскольку силы электростатического взаимодействия в решетке – это довольно-таки мощные силы, гетерополярные соединения отличаются большой прочностью и, соответственно, высокими температурами плавления и кипения.

3) Ковалентная (гомеополярная) связь

Атомы, вступающие в ковалентную связь, обладают близким сродством к электрону, поэтому нет преимущественной передачи электронов от атома к атому, оба валентных электрона в равной степени принадлежат обоим атомам.

Схематично возникновение ковалентных связей можно представить следующим образом:



Валентность элемента в ковалентном соединении определяется по числу общих электронных пар: электронная пара – одна единица валентности.

Для оценки *относительной зарядности* элемента в ковалентных соединениях (*хотя на самом деле никаких зарядов в этих соединениях нет*) прибегают к следующему приему: мысленно разывают связь, при этом считают, что электроны в периоде переходят от левее расположенного элемента к правее расположенному, а в пределах главных подгрупп от ниже расположенного – к выше.

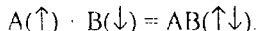
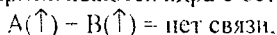
Примеры: SO_3 , S^{+6} , O^{-2} ; SCl_2 , S^{+2} , Cl^{-1} ; P_2S_5 , P^{+5} , S^{-2} .

3.1) Метод валентных связей (ВС)

Предложены два метода объяснения механизма возникновения ковалентной связи: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

В основе ВС лежат следующие три основных положения:

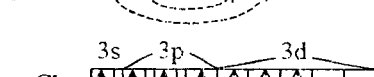
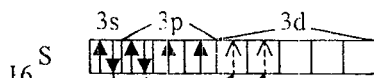
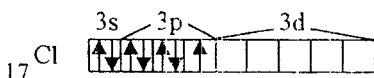
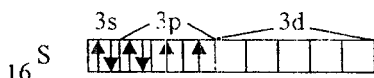
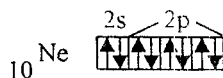
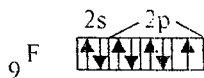
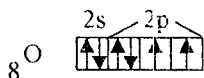
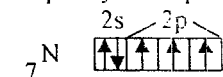
- Химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, при этом электронные орбитали взаимно перекрываются, и между атомами образуется **зона повышенной электронной плотности**, к которой и притягиваются ядра с остальными электронами.



- Связь ориентируется в направлении, в котором возможно максимальное перекрывание электронных орбиталей.

- Чем больше взаимное перекрывание орбиталей, тем прочнее связь.

Число неспаренных (валентных) электронов можно выявить, изобразив электронную конфигурацию атомов с помощью энергетических ячеек:



В соединениях с водородом и металлами азот трехвалентен, кислород и сера - двухвалентны, фтор и хлор одновалентны.

Очевидно, в молекуле N_2 азот трехвалентен, в O_2 кислород двухвалентен, в Cl_2 и F_2 соответственно хлор и фтор одновалентны.

Сера и хлор в кислородных соединениях проявляют дополнительную валентность: соответственно, 4 и 6 - для S и 3-5-7 - для Cl.

При возбуждении атомов (за счет притока энергии извне) имеет место так называемое **«распаривание» электронов** и последующий переход их с подуровня на подуровень в пределах одного уровня. «Распаривание» одной электронной пары увеличивает

валентность атома на 2 единицы. Затраты энергии на возбуждение должны быть полностью скомпенсированы энергией, выделяющейся при протекании реакции с участием возбужденных атомов.

В хлорноватистой кислоте $HClO$ хлор проявляет относительную зарядность +1, в хлористой кислоте $HClO_2$ +3, в хлорноватой $HClO_3$ +5, в хлорной $HClO_4$ +7, в SO_2 относительная зарядность серы +4, в SCl_4 также +4, в SF_6 +6.

У Ne нет свободных подуровней и неспаренных электронов, поэтому его валентность равна 0, у кислорода – валентность равна 2, у фтора 1.

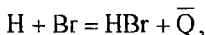
У атома азота также нет свободных подуровней, однако азот может проявлять переменную валентность: 1, 2, 3, 4, 5. Это объясняется легкой потерей одного из s-электронов (потенциал ионизации I_1 составляет всего 14,53 В), вследствие чего атом азота превращается в однозарядный положительный и четырехвалентный атом. $N^+ \text{ [XXXX]}$. Характер связей в соединениях с участием азота – смешанный.

3.1.1) Энергия связи

Энергия связи – количество энергии, выделяющейся при образовании связи между данными атомами. Размерность: кДж/моль или ккал/моль.

Чем больше энергия связи, тем больше нужно затратить энергии на разрыв связи, и тем, следовательно, прочнее связь.

Для двухатомных молекул энергия связи равна атомарной энергии образования:



где $\bar{Q}$ – энергия связи.

Для реакции: $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Br_2 = HBr + 8,6 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, при этом $8,6 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} < \bar{Q}$.

К величине 8,6 необходимо приплюсовать энергетические эффекты двух реакций:

$$\frac{1}{2}(Br + Br) = \frac{1}{2}Br_2 + 22,7 \text{ ккал} \quad \text{и}$$

$$\frac{1}{2}(H + H) = \frac{1}{2}H_2 + 55,6 \text{ ккал}.$$

$$E_{H-Br} = \bar{Q} = 8,6 + 22,7 + 55,6 = 87,9 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

Экспериментально получена величина $86,7 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Для многоатомных молекул определение энергии одной связи является очень сложным.

Суммарная же энергия всех связей, содержащихся в многоатомной молекуле, равна энергии образования ее из свободных атомов (атомарной энергии образования).

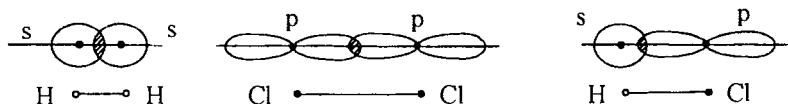
3.1.2) Направленность ковалентных связей

Перекрытие электронных облаков при образовании ковалентных связей возможно только при определенной их взаимной ориентации в пространстве – отсюда направленность ковалентных связей, приводящая к той или иной стереохимии молекул, т.е. к определенной их форме.

При этом область перекрывания располагается определенным образом по отношению к взаимодействующим атомам.

а) Молекулы типа AA, BB, AB

Этот тип молекул характерен для водорода, галогенов и соединений водорода с галогенами (H_2 , Cl_2 , HCl).



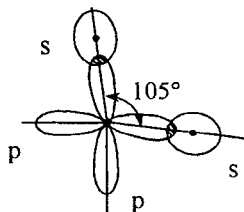
Молекулы имеют линейную структуру.

Химическая связь, действующая по кратчайшему направлению, связывающему ядра взаимодействующих атомов, носит название σ -связь (сигма).

б) Молекулы типа A_2B

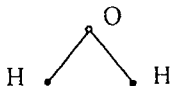
Этот тип молекул характерен для соединений, образуемых элементами главной подгруппы VI группы.

Молекула воды (H_2O):



У кислорода р-электронные облака располагаются по координатным осям, с р-облаками взаимодействуют s-облака атомов водорода. За счет взаимного отталкивания s-облаков «валентный» угол увеличивается до 105° .

Молекула воды имеет, таким образом, угольковое строение:



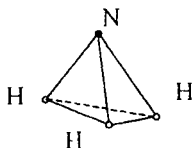
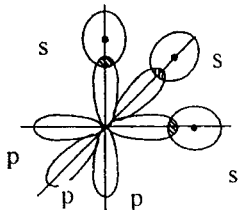
Эта форма молекулы объясняет все так называемые «аномальные» свойства воды (см. далее).

У молекулы сероводорода H_2S , имеющей аналогичное строение, валентный угол составляет $92^\circ 33'$.

в) Молекулы типа A_3B

Этот тип молекул характерен для соединений, образуемых элементами главной подгруппы V-ой группы: N, P, As, Sb, Bi.

Молекула аммиака (NH_3):

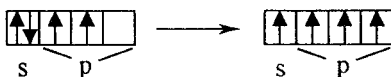


Три валентных р-электрона атома азота располагаются по координатным осям пространства, с ними взаимодействуют s-электроны трех атомов водорода. Молекула аммиака имеет, таким образом, форму пирамиды на треугольном основании.

г) Молекулы типа A_4B

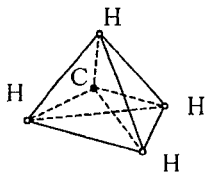
Этот тип молекул характерен для соединений, образуемых элементами главной подгруппы IV группы: C, Si, Ge, Sn, Pb.

Рассмотрим молекулу метана (CH_4). Электронная конфигурация последнего уровня атома углерода: s^2p^2 . После возбуждения: sp^3 .



Казалось бы, молекула метана будет несимметричной, т.к. одна связь в ней $s-s$, а три других $s-p$. На самом деле этого не происходит, поскольку при возникновении молекулы метана имеет место так называемая гибридизация электронных облаков: $sp^3 \rightarrow q^4$. Электронные облака s и p -электронов переходят на некоторый промежуточный подуровень q , на котором они, несколько трансформируясь, становятся энергетически равноценными. Трансформация требует затраты энергии, которая компенсируется большей прочностью образующейся молекулы.

Молекула метана имеет форму тетраэдра, по вершинам которого расположены атомы водорода, а атом углерода — в центре.

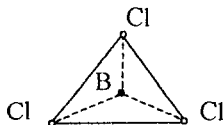


д) Молекулы типа AB_3

Этот тип молекул характерен для соединений, образуемых элементами главной подгруппы III-ей группы: B, Al, Ga, In, Tl.

Рассмотрим образование молекулы BCl_3 : электронная конфигурация B s^2p , после возбуждения sp^2 , после гибридизации q^3 .

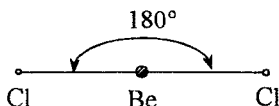
Молекула BCl_3 имеет вид равностороннего треугольника:



е) Молекулы типа AB_2

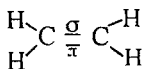
Этот тип молекул характерен для некоторых соединений, образуемых элементами главной подгруппы II-ой группы. Рассмотрим образование молекулы $BeCl_2$: $s^2 \rightarrow sp \rightarrow q^2$.

Эта молекула имеет линейную структуру с углом между связями 180° :

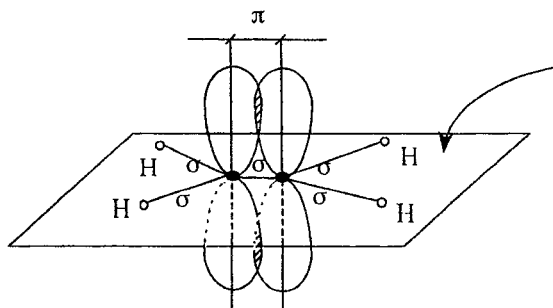
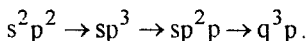


3.1.3) Сигма (σ) и пи (π)-связи

Если атом элемента образует в каком-либо соединении кратные (двойные, тройные) связи, то только одна из этих связей является прочной (это σ), а остальные связи – гораздо менее прочные (это π -связи). Рассмотрим образование σ и π -связей на примере молекулы этилена C_2H_4 , структурная формула которого:



При возникновении молекулы этилена имеет место неполная гибридизация:



плоскость действия σ -связей, углы между ними 120° .

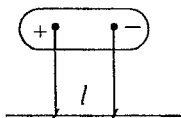
Поскольку σ -связи действуют по кратчайшему расстоянию, связывающему ядра взаимодействующих атомов, повышенная электронная плотность оказывается в области между ядрами, за счет чего и происходит стягивание ядер. В случае же π -связей повышенная электронная плотность оказывается в стороне от линии, соединяющей ядра, поэтому дополнительного стягивания ядер не происходит.

3.1.4) Полярность молекул и их дипольный момент

Предположим, что при образовании молекулы соединения АВ оба элемента обладают большими, но не равными значениями электроотрицательностей: $\epsilon_A > \epsilon_B$. В этом случае общая электронная пара будет смещена к атому А, следовательно, атом А будет нести избыточный отрицательный заряд, а атом В – избыточный положительный.



Например, в молекуле HCl на хлоре возникает эффективный отрицательный заряд, равный $-0,17\bar{e}$, а на водороде $+0,17\bar{e}$. Система из двух равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку зарядов, носит название *диполь* – полярная молекула:



где l – расстояние между полюсами. Такая ковалентная связь носит название *полярной* (у неполярной – электронная пара на одинаковом расстоянии).

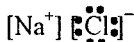
Рассмотрим три соединения:



– чисто ковалентная связь,



– полярная (поляризованная ковалентная) связь,



– ионная связь.

Можно сделать заключение на основании приведенных примеров, что химическая связь возникает за счет общих электронных пар, расположение которых зависит от соотношения электроотрицательностей атомов, вступивших в связь.

В электротехнике два заряда $+e$ и $-e$ на расстоянии l друг от друга образуют *диполь*, основной характеристикой которого является *дипольный момент* $\mu = e \cdot l$, где l – плечо диполя; μ – это напряженность электростатического поля, создаваемого диполем.

Примеры полярных молекул-диполей: H_2O , NH_3 , H_2O_2 , HCl , HF и др. Чем больше l , тем более полярна молекула.

l – величина, пропорциональная $\sim 10^{-8}$ см, заряд e – пропорционален $\sim 4,8 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц.

Таким образом, μ можно представить как произведение некоторой величины D (единицы Дебая) на 10^{-18} : $\mu = D \cdot 10^{-18}$.

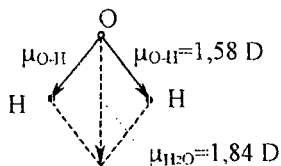
Для ионных соединений: $D = 4 \div 11$ ед., для полярных – $D = 0 \div 4$ ед.

Необходимо различать полярность молекул и полярность отдельных связей в них. Для двухатомных молекул эти понятия совпадают, для многоатомных – нет. Например, в молекулах CO_2 и CS_2 связи $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{S}$ полярны, а молекулы в целом неполярны, что говорит об их симметричном строении.

Для $\text{C}=\text{O}$ $\mu_{\text{CO}} = 2,7\text{D}$, а $\mu_{\text{CO}_2} = 0$.

$\text{O} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{O}$, полярность связи – это вектор, направленный от отрицательного полюса к положительному, происходит взаимное уничтожение векторов.

Молекула воды построена нелинейно:



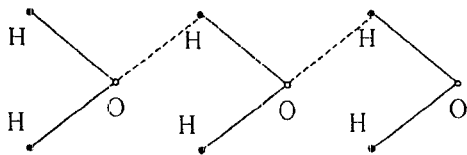
дипольный момент ее равен геометрической сумме дипольных моментов отдельных связей (по правилу сложения векторов).

Полярная структура молекул приводит к возникновению особого рода *ассоциатов молекул*. Рассмотрим это явление на примере *водородной связи*.

3.1.5) Водородная связь

Водородная связь наблюдается при взаимодействии атома водорода с атомами сильно электроотрицательных элементов – F, O, N, реже Cl и S. Природа водородной связи до конца не выяснена: с одной стороны, имеет место проявление сил межмолекулярного взаимодействия, но характер этих связей – электростатический.

В молекуле воды атомы водорода практически лишены электронных оболочек, поскольку общие электронные пары смещены от атомов водорода к атому кислорода. Атом водорода – протон – получает возможность притягиваться к электронной оболочке атома кислорода *соседней* молекулы воды – возникают ассоциаты, отвечающие формуле $(\text{H}_2\text{O})_x$, где x – зависит от температуры.



Пунктиром показана водородная связь (одна, а не две, что объясняется своеобразием расположения молекул H_2O в пространстве). В случае возникновения водородной связи водород ведет себя как двухвалентный элемент.

Для воды: $l_{\text{O-H}} = 1,76 \text{ \AA}$, $l_{\text{O-H (ков.)}} = 0,96 \text{ \AA}$. Энергия водородной связи для различных соединений составляет $E_{\text{в.с.}} = 20\text{--}40 \text{ кДж/моль}$.

Наличие водородных связей объясняет так называемые аномальные свойства воды:

- 1) максимальная плотность воды $d_{\max}$ отвечает температуре $+4^\circ \text{C}$,
- 2) вода обладает наибольшей теплоемкостью из известных ныне жидкостей.

При $+4^\circ \text{C}$ вода соответствует формуле $(\text{H}_2\text{O})_2$, что отвечает наиболее плотной упаковке этих ассоциатов в пространстве, отсюда и $d_{\max}$.

При 0°C формула воды $(\text{H}_2\text{O})_3$, лишь около 100°C вода отвечает формуле H_2O и ее молекулярная масса близка к 18.

При нагреве воды значительная доля энергии затрачивается на разрыв водородных связей, отсюда и повышенная теплоемкость.

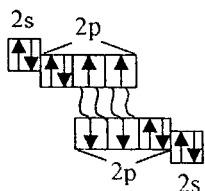
3.2) Метод молекулярных орбиталей (МО)

Метод ВС не может в целом ряде случаев объяснить природу образующихся химических связей или свойства возникающих молекул.

Рассмотрим ряд примеров:

1) Согласно методу ВС, все ковалентные связи осуществляются *общей парой* электронов. Молекулярный ион H_2^+ имеет энергию разрыва связей ~ 259 кДж/моль, т.е. является очень прочным образованием, хоть и не имеет электронной пары.

2) Возникновение молекулы O_2 происходит следующим образом:



Молекула O_2 с точки зрения ВС не должна содержать неспаренных электронов. Но магнитные свойства кислорода указывают на то, что в молекуле O_2 имеются *два неспаренных* электрона.

У молекулы со спаренными электронами нет собственного магнитного поля (*диамагнитные вещества*), они вытесняются из внешнего магнитного поля. У веществ, молекулы которых имеют неспаренные электроны, есть собственное магнитное поле (они – *парамагнитны*) и они втягиваются во внешнее магнитное поле. Молекулярный кислород – парамагнитен.

3) С точки зрения метода ВС невозможно объяснить упрочнение связей при отрыве электронов от молекулы. Так, энергия разрыва связи в молекуле F_2 составляет 159 кДж/моль, а в молекулярном ионе F_2^+ 318 кДж/моль; для O_2 и O_2^+ соответственно 498 и 664 кДж/моль.

Все перечисленные примеры легко объяснимы на основе метода МО.

Состояние электронов в атоме описывается как совокупность *атомных электронных орбиталей* (*атомных электронных облаков*); каждая такая орбиталь характеризуется определенным набором *атомных квантовых чисел*. Метод МО исходит из предположения, что состояние электронов в мо-

лекуле также может быть описано как *совокупность молекулярных электронных орбиталей* (молекулярных электронных облаков), причем каждой молекулярной орбитали (МО) соответствует определенный набор *молекулярных квантовых чисел*. В молекуле сохраняется своя справедливость принцип Паули, так что на каждой МО может находиться не более двух электронов – с противоположно направленными спинами.

Различают *связывающие МО* и *разрыхляющие МО*. В первом случае волновые функции взаимодействующих электронов имеют такие значения, что при образовании МО *плотность электронного облака в межъядерном пространстве увеличивается* – возникают силы притяжения положительно заряженных атомных ядер к этой области (возникает химическая связь). Электроны, находящиеся на связывающей МО, называются *связывающими электронами*.

Во втором случае сложение волновых функций взаимодействующих атомов приводит к уменьшению *абсолютной величины волновой функции* в межъядерном пространстве по сравнению с ее значением в исходных атомах. Уменьшается плотность электронного облака в пространстве между атомами. В результате притяжение каждого атомного ядра в направлении к межъядерной области пространства окажется более слабым, чем в противоположном направлении – возникнут силы, приводящие ко взаимному отталкиванию ядер. Химическая связь не возникает. Электроны, находящиеся на этой орбитали – *разрыхляющие электроны*.

Переход электронов с атомных орбиталей на связывающую МО, приводящий к возникновению химической связи, сопровождается *выделением энергии*. Переход же электронов с атомных орбиталей на разрыхляющую МО требует затраты энергии. Следовательно, *энергия электронов на связывающей орбитали ниже, а на разрыхляющей орбитали выше, чем на атомных орбиталях*.

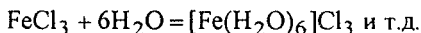
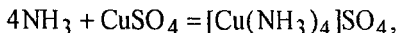
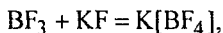
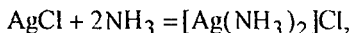
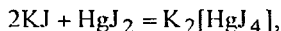
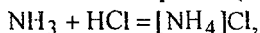
Наиболее устойчивое состояние молекулы достигается в том случае, когда электроны занимают МО, отвечающие *минимальной* энергии.

При образовании иона O_2^+ из молекулы O_2 удаляется электрон, обладающий максимальной энергией, т.е. находящийся на разрыхляющей молекулярной орбитали. Уменьшение числа разрыхляющих электронов приводит к *повышению кратности связи* (число связывающих электронов становится больше числа разрыхляющих уже не на 4, а на 5) и, следовательно, к образованию более прочной молекулы. Поэтому энергия диссоциации молекулярного иона O_2^+ выше, чем энергия диссоциации O_2 .

4) Донорно-акцепторная связь и комплексные соединения

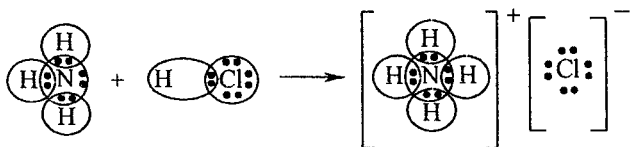
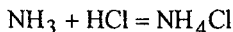
В соединениях первого порядка элементы проявляют свою *обычную валентность*, т.е. эти соединения являются *валентно-насыщенными*: $AgCl$, NH_3 , HCl , HgI_2 , KJ , $FeCl_3$, H_2O и др.

Соединения первого порядка могут реагировать друг с другом, давая *соединения высшего порядка (комплексные соединения)*:



В комплексных соединениях имеет место проявление так называемых донорно-акцепторных (координативных или координационных) связей.

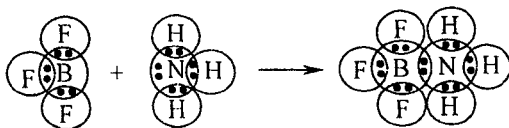
Рассмотрим возникновение этих связей на простейшем примере:



Азот в аммиаке имеет два s-электрона, которые не участвуют в образовании химических связей в молекуле NH_3 . При соединении NH_3 с HCl протон H^+ образует за счет свободной пары s-электронов азота химическую связь, которая ничем не отличается от других связей между азотом и водородом в молекуле аммиака. В данном конкретном случае N в NH_3 является **донором** (он предоставляет электронную пару), H в HCl – является **акцептором** (предоставляет пустую орбиту).

Еще пример: $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ (аммиакат фторида бора);

B – акцептор, N – донор.

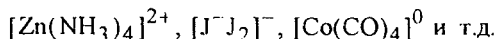


Комплексное соединение – это соединение высшего порядка, возникающее из соединений первого порядка без образования новых электронных пар, а за счет проявления хотя бы одной донорно-акцепторной связи.

Рассмотрим строение комплексного соединения на примере $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Это аммиакат сернокислой меди (или: тетра-аммин-купрум-сульфат). В квадратных скобках заключена внутренняя сфера комплексного соединения, за квадратными скобками – внешняя сфера.

Во внутреннюю сферу входят центральный ион-комплексобразователь (в данном случае – Cu^{2+}) и лиганды (или адденды), в данном

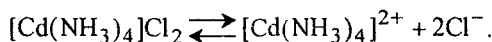
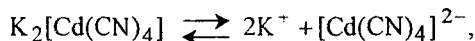
случае – молекулы NH_3 . В роли центрального иона-комплексобразователя могут выступать положительно или отрицательно заряженные ионы, а также нейтральные атомы:



В роли лигандов выступают ионы; полярные молекулы; неполярные, но легко поляризуемые молекулы.

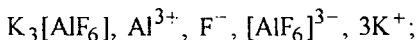
Координационное число (в данном случае 4), показывающее, сколько лигандов может быть соединено с центральным ионом, принимает значения: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12. Наиболее часто фигурируют значения 2 (отвечает линейной структуре комплексного соединения), 4 (тетраэдру или квадрату), 6 (октаэдру). Координационное число 12 возможно только для незаряженных (нейтральных) лиганд.

Координационное число для комплексного соединения имеет тот же смысл, что и валентность в обычных соединениях. Зная, что для иона Cd^{2+} к.ч.=4, можно написать формулы комплексных соединений, в которых ион кадмия входит в состав комплексного аниона или комплексного катиона:



В первом случае в роли лигандов выступают ионы CN^{-1} , во втором – нейтральные молекулы аммиака.

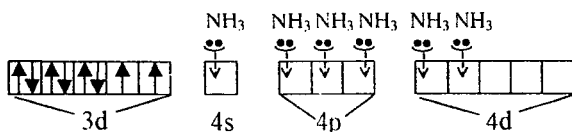
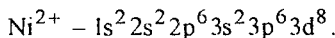
Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексобразователя и лигандов. Заряд внутренней сферы уравнивается зарядом внешней сферы, так что в целом комплексное соединение – электрически нейтрально:



Способность к комплексообразованию наиболее значительно проявляется у элементов побочных подгрупп середины больших периодов: Ag, Au, Cu, Hg, Zn, Fe, Ni, Pt и т.д.

Рассмотрим механизм возникновения иона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$:

Электронная формула Ni – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$,

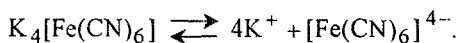
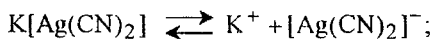


Имеет место гибридизация вакантных орбиталей (подуровней) у иона Ni^{2+} : $sp^3d^2 \rightarrow q^6$. В роли донора выступают атомы N в NH_3 , Ni^{2+} – акцептор.

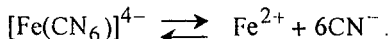
Предложено две теории возникновения комплексных соединений: *первая* (Полинг) – *теория валентных связей*, *вторая* (Бете) – *теория кристаллического поля*. Согласно первой теории, комплексообразователь, координирующий вокруг себя лиганды, как правило, имеет вакантные орбитали, т.е. образование комплексных соединений является результатом проявления донорно-акцепторных связей (см. выше рассмотренный пример с $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$).

Согласно второй теории, связь в комплексах – электростатическая, т.е. существует взаимодействие типа «ион-ион» или «ион-диполь». У иона Ni^{2+} на внешнем электронном слое содержится 16 электронов, создающих мощное электростатическое поле, притягивающее лиганды – ионы или диполи.

Рассмотрим диссоциацию комплексных соединений:



Комплексные ионы могут диссоциировать дальше, например:



Константа равновесия этого процесса, именуемая константой нестойкости K_n , выглядит следующим образом:

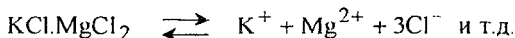
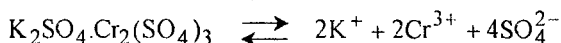
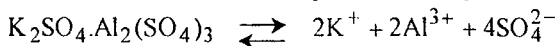
$$K_n = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [CN^-]^6}{\{[Fe(CN)_6]^{4-}\}}.$$

В квадратных и фигурной скобках – концентрации простых и комплексного ионов. Очевидно, **чем меньше константа нестойкости**, тем более прочен комплексный ион (меньше числитель – концентрации простых ионов).

Наряду с комплексными соединениями существуют и так называемые **двойные соли**, например, квасцы: $K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$, $K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ или карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и др.

Формулы двойных солей могут быть записаны и как формулы комплексных соединений: $K[Al(SO_4)_2]$, $K[Cr(SO_4)_2]$, $K[MgCl_3]$ и т.д.

Диссоциация двойных солей протекает до простых ионов – в одну стадию:



Таким образом, двойная соль – это своего рода комплексное соединение с очень неустойчивой внутренней сферой.

5) Межмолекулярное взаимодействие

Между валентно-насыщенными и в целом электронейтральными молекулами в газах, жидкостях и твердых телах действуют одновременно силы притяжения и отталкивания. Относительная интенсивность этих сил в значительной мере определяет физико-химические свойства веществ. Так, проявление сил отталкивания в твердых и жидких телах объясняет их *малую сжимаемость*. Действие сил притяжения обеспечивает *конденсацию молекул газов*, образование молекулярных кристаллов, лежит в основе адсорбции и т.д.

В газах и жидкостях мера взаимного притяжения (мера внутреннего давления) молекул определяется коэффициентом a/V^2 из уравнения Ван-дер-Ваальса, поэтому силы межмолекулярного притяжения часто называют ван-дер-ваальсовыми силами. Межмолекулярное притяжение типа А-А или В-В – это проявление сил *когезии*, а типа А-В – проявление сил *адгезии*.

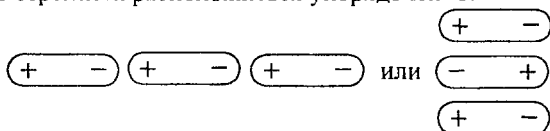
Проявление сил отталкивания – результат взаимодействия заполненных электронных оболочек, эти силы действуют на очень малых расстояниях и быстро убывают с увеличением расстояния. Энергия отталкивания:

$$E_{\text{отт.}} = A \cdot r^{-n},$$

где «А» и «n» – эмпирические константы, характеризующие данное вещество; r – расстояние между взаимодействующими частицами. Обычно $n=12$.

Теоретически лучше изучены силы притяжения. Различают ориентационное, деформационное (индукционное) и дисперсионное взаимодействия.

Ориентационное взаимодействие (притяжение) имеет место между молекулами, которые представляют собой ярко выраженные диполи. Молекулы в системе стремятся расположиться упорядоченно:



Энергия ориентационного взаимодействия

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2}{3kT} \left(\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} \right)^2,$$

где r – расстояние между центрами взаимодействующих диполей, k – константа Больцмана, μ_1 и μ_2 – дипольные моменты молекул.

Знак «-» указывает на уменьшение энергии системы при возрастании упорядоченности.

Индукционное (деформационное) взаимодействие имеет место в том случае, если одна из молекул полярна, а вторая – неполярна, но легко поляризуема. Под действием электростатического поля, создаваемого полярной молекулой, неполярная молекула деформируется, на ней наводится (индуцируется) диполь, что и обеспечивает взаимное притяжение молекул.

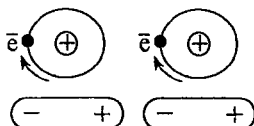
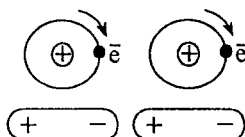
$$E_{\text{инд}} = \frac{1}{r^6} (\mu_1^2 \cdot \alpha_2 + \mu_2^2 \cdot \alpha_1),$$

где α – коэффициент, характеризующий поляризуемость молекул.

При **дисперсионном** взаимодействии неполярных молекул имеет место возникновение так называемых **мгновенных диполей**. Упрощенно это можно объяснить следующим образом. Доказано, что при сближении двух атомов водорода электроны в них начинают вращаться «в такт», трансформируя тем самым атомы в диполи.

Момент времени τ_1 :

Момент времени τ_2 :



и т.д.

Во многоатомных молекулах при их взаимном сближении возникают **мгновенные флуктуации (сгущения)** электронной плотности в одних местах молекул и **разрежения** – в других, т.е. и в этих случаях молекулы на мгновения превращаются в диполи – этого достаточно для проявления сил притяжения.

$$E_{\text{дисп.}} = \frac{3h \alpha_1 \cdot \alpha_2}{2} \frac{I_2 \cdot I_1}{r^6 I_1 + I_2},$$

где h – постоянная М. Планка, I – потенциал ионизации атома или молекулы.

Дисперсионные силы аддитивны (складываются) и часто играют основную роль в межмолекулярном взаимодействии.

Силы Ван-дер-Ваальса действуют на расстояниях $(3 \div 5) \cdot 10^{-8}$ см, их величина колеблется в пределах $0,4 \div 4$ кДж/моль.

В общем виде силы притяжения могут быть представлены как $E_{\text{прит.}} = -B \cdot r^{-m}$, где $m=6$, а B – константа, определяемая природой взаимодействующих молекул.

Суммарная энергия (отталкивания и притяжения):

$$E_{\Sigma} = E_{\text{отт.}} + E_{\text{прит.}} = A \cdot r^{-12} - B \cdot r^{-6}.$$

E_{Σ} носит название «**(12÷6)-потенциал**», или потенциал **Леннарда-Джонса**.

$$E_{\text{прит.}} = E_{\text{ор.}} + E_{\text{инд.}} + E_{\text{дисп.}}$$

III ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО СОСТОЯНИЯ

В настоящее время различают четыре основных агрегатных состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное (парообразное) и плазменное.

В первых трех состояниях химическая целостность и индивидуальность атомов сохраняется. В плазменном состоянии атомы под воздействием огромных температур (миллионы градусов) распадаются на составные части и утрачивают химическую индивидуальность.

1) Характеристика агрегатных состояний вещества

Газообразное состояние – высокотемпературное состояние. С точки зрения молекулярно-кинетической теории – это состояние, в котором энергия поступательного движения частиц существенно превышает энергию их взаимодействия: частицы свободно передвигаются на значительном расстоянии друг от друга.

С понижением температуры кинетическая энергия частиц уменьшается и становится соизмеримой с энергией взаимодействия (притяжения) между частицами. Частицы не утрачивают поступательного движения, но совершают его уже в непосредственной близости друг от друга. *Газ переходит в жидкость*. В жидкости много форм взаимодействия между частицами, соизмеримых по энергии. Поведение частиц в жидкости очень сложное, а само жидкое состояние наименее изучено среди агрегатных состояний.

Дальнейшее понижение температуры и уменьшение энергии поступательного движения частиц приводит к тому, что частицы останавливаются и располагаются в фиксированном положении друг относительно друга. *Жидкость переходит в состояние твердого тела*. Фиксированное положение частиц обеспечивает постоянство формы твердого тела.

Относительное расположение частиц в твердом теле не может быть произвольным и случайным. Оно зависит от характера взаимодействия между частицами: либо образование химических связей, либо тот или иной вид межмолекулярного взаимодействия.

Определенный порядок чередования частиц на небольшом участке регулярно повторяется в любом выбранном направлении. Правильное чередование частиц, распространяющееся на расстояния, значительно превышающие размеры самих частиц – *дальний порядок в расположении частиц*.

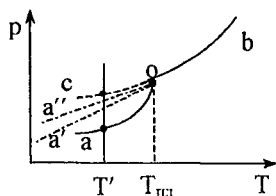
Он характерен для твердого состояния.

В жидкости наблюдается известная упорядоченность на небольших расстояниях, соизмеримых с размерами самих частиц. *Это – ближний порядок*.

В газообразном состоянии нет ни дальнего, ни ближнего порядка.

2) Кристаллическое, стеклообразное и аморфное состояния вещества

Истинно твердое состояние вещества – это лишь *кристаллическое состояние*. Вещества, находящиеся в стеклообразном и аморфном состояниях, являются твердыми на ощупь, но их нельзя считать истинно твердыми. Для того, чтобы понять, как соотносятся между собой кристаллическое, стеклообразное и аморфное состояния вещества, рассмотрим «р-Т»- диаграмму, т.е. зависимость давления пара вещества от температуры.



С ростом температуры увеличивается давление пара вещества (ветвь ao), при температуре $T_{пл}$ вещество плавится, и далее давление пара над жидким веществом меняется уже по иному закону (ob). Очевидно, что с понижением температуры давление пара вещества будет уменьшаться. Если постепенно охлаждать

жидкость, у которой очень высок температурный коэффициент вязкости или, говоря другими словами, темп нарастания вязкости по мере охлаждения у нее значительно превышает скорость процесса кристаллизации (скорость упорядоченного расположения частиц в пространстве), то вещество может перейти в состояние переохлажденной жидкости – *стеклообразное состояние*. А это означает, что вещество затвердело, а процесс кристаллизации пройти не успел. Над веществом в стеклообразном состоянии давление пара в зависимости от температуры меняется по тому же закону, что и над жидким состоянием (ветвь «ос» на рисунке). Примеры веществ в стеклообразном состоянии: янтарь, опал, алюмогель, оконное стекло, кокс и т.д. Стеклообразное состояние – метастабильно, неустойчиво. Согласно закону Коновалова-Гиббса, если некоторое вещество образует две сосуществующие фазы, то устойчивее будет та, над которой давление пара ниже (см. рисунок – температура T'). Таким образом, кристаллическое состояние вещества устойчивее стеклообразного состояния.

В веществе, находящемся в стеклообразном состоянии, имеются зародыши кристаллов, размеры которых не превышают $10^{-6} \div 10^{-7}$ см. Переход из стеклообразного состояния в кристаллическое затруднен огромным внутренним трением, однако по прошествии длительного времени происходит некоторое увеличение кристаллов даже в обычном оконном стекле: стекло мутнеет («растекловывается»).

В аморфном состоянии вещество представляет собой обломки кристаллической структуры, характеризующиеся разрывом связей; происходит измельчение вещества до зерен размером в несколько атомов. Давление пара над веществом в аморфном состоянии отвечает кривым oa' и oa'' (см. рисунок), при этом ветвь oa'' отвечает более тонкому измельчению вещества:

больше суммарная поверхность и, соответственно, выше давление пара. Примеры веществ в аморфном состоянии: сажа, платиновая чернь, гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ и др.

Одно и то же вещество может находиться в нескольких агрегатных состояниях, например, углерод в кристаллическом состоянии – алмаз, графит, карбин, поликумулен, фуллерен; в стеклообразном состоянии – кокс; в аморфном состоянии – сажа.

Итак, *истинно твердым состоянием является лишь кристаллическое состояние.*

По Г.В. Вульффу, *кристалл – твердое тело, ограниченное в силу своих внутренних свойств плоскими поверхностями – гранями.* Кристаллы, встречающиеся в природе, поистине огромны: так, в 1956 г. на Урале были найдены кристаллы кварца весом 13 т, имевшие длину ~3,5 м и ширину ~1,6 м.

Различают понятия «монокристалл» и «поликристаллическое тело». **Монокристалл** – отдельный, хорошо образованный, правильно ограненный, типичный кристалл данного вещества, выросший из одного центра кристаллизации, о чем свидетельствует его внутренняя структура. В природе встречаются монокристаллы размером от 10 микрометров до 1 метра. В музее Горного института имеются природные монокристаллы кварца весом 500÷800 кг. Промышленность освоила выпуск монокристаллов различных веществ в виде усов, нитей, цилиндров, пленок и т.д.

Поликристаллическое тело представляет собой совокупность тесно сросшихся, беспорядочно ориентированных монокристалликов (размером от 10^{-2} до 10 микрометров) – зерен данного вещества.

Характерные признаки вещества в кристаллическом состоянии:

- определенная, четко выраженная температура плавления (у стеклообразных веществ – интервал размягчения);
- определенная геометрическая форма кристаллов ($NaCl$ – куб, слюда – пластинки, горный хрусталь – заостренные шестигранные призмы и т.д.)

Наиболее общим признаком вещества в кристаллическом состоянии является так называемая **анизотропия (векториальность) свойств** – зависимость свойства в кристалле от выбранного направления. **Скалярными свойствами** являются теплоемкость, скрытая теплота плавления и испарения. **Векториальные свойства** – теплопроводность, электропроводимость, показатель преломления и др. Свойства веществ в стеклообразном и аморфном состоянии не зависят от направления (изотропны).

Поликристаллическое тело – **изотропно**, хотя каждый отдельный монокристаллик – зерно – анизотропен. Кусок металла (поликристаллическое тело) – квазиизотропен.

Векториальность свойств отнюдь не обусловлена геометрической формой кристаллов: так, шар, выточенный из слюды, остается анизотропным, а многогранник, отлитый из стекла – изотропен. Анизотропия является следст-

вием особенностей внутреннего строения кристаллов, следствием внутренней правильности в расположении частиц.

Закон постоянства междугранных углов. В процессе роста кристаллов доступ вещества к растущим граням может быть неодинаковым, вследствие чего возникают различные *формы роста* кристаллов. Например, кристаллы каменной соли, имеющие форму куба, могут кристаллизоваться в виде октаэдров (восьмигранников) и т.п. Но как бы ни была искажена форма кристаллов, углы под которыми сходятся грани кристаллов данного вещества, всегда одни и те же. **Закон постоянства междугранных углов: кристаллы одной и той же модификации данного вещества при одинаковых температуре и давлении могут иметь различную величину, форму и количество граней, но углы между соответствующими гранями остаются постоянными.**

По величине двугранных углов в кристалле можно точно установить, к какой кристаллической системе и к какому классу относится данный кристалл.

Закон постоянства междугранных углов объясняется тем, что все кристаллы одного вещества тождественны по внутреннему строению, т.е. имеют одну и ту же структуру.

Например, каким бы ни был внешний облик кристаллов кварца, углы между его гранями будут: $\angle_{ав} = 141^{\circ}47'$, $\angle_{ас} = 113^{\circ}08'$, $\angle_{вс} = 120^{\circ}00'$ (буквами «а», «в» и «с» обозначены грани).

3) Классификация кристаллов

Кристаллы можно квалифицировать двояко: или по симметрии внешней формы, или по симметрии внутреннего строения.

3.1) Элементы и операции симметрии. Классы кристаллов.

Наличие тех или иных элементов симметрии позволяет отнести кристалл к определенному классу.

Согласно Е.С. Федорову, симметрия есть свойство геометрических фигур в различных положениях приходить в совмещение с первоначальным положением.

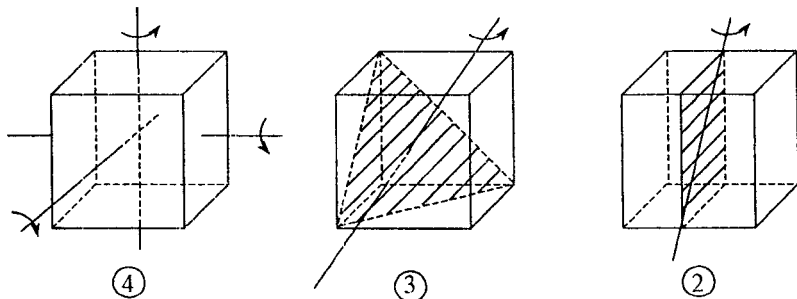
Симметрия характеризуется с помощью элементов и операций симметрии. **Операция симметрии** – это операция совмещения точки (или части) фигуры с другой точкой (или частью) фигуры. Воображаемый геометрический элемент, с помощью которого совершается операция симметрии, носит название **элемент симметрии**.

Элементарный угол – угол, на который поворачивают фигуру, чтобы она пришла в исходное положение. **Элементы симметрии первого рода:** поворотные оси симметрии, плоскости симметрии, центр симметрии (инвер-

сии). *Элементы симметрии второго рода*: инверсионные и зеркально-поворотные оси.

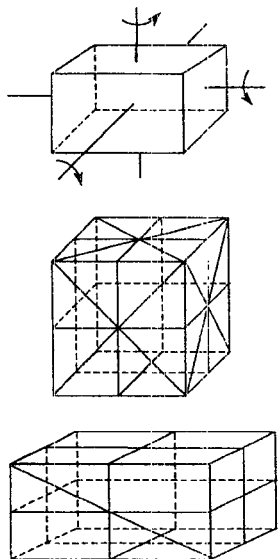
Рассмотрим некоторые элементы симметрии первого рода. Ось симметрии «п» порядка (гира): при повороте фигуры на 360° происходит «п» совмещений с исходным положением. Элементарный угол $\alpha = 360^\circ/\text{п}$. В кристалле могут быть оси 1, 2, 3, 4 и 6 порядка. Ось первого порядка означает, что кристалл в данном направлении симметрии не имеет: совмещается сам с собой лишь после полного оборота – на 360° .

Куб имеет три оси четвертого порядка (4^3), четыре оси третьего порядка (3^4) и шесть осей второго порядка (2^6):



Итого, у куба 13 осей симметрии различных порядков.

У прямоугольного параллелепипеда (кирпича) насчитывается всего 3 оси симметрии второго порядка:



Плоскость симметрии [«miroir»

– зеркало (фр.)] – это такая плоскость, которая делит фигуру на две зеркально равные части. У куба насчитывается девять плоскостей симметрии m^9 : проведены на рис. следы плоскостей.

В то же время у кирпича имеется только три плоскости симметрии: диагональная плоскость делит фигуру на две равных (но не зеркально-равных) части, а поэтому следом плоскости симметрии не является.

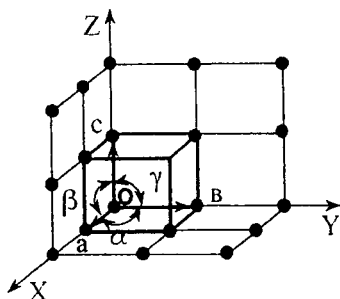
Центр симметрии – это такая точка внутри фигуры, при проведении через которую прямой линии на равных расстояниях по этой прямой от ц.с. располагаются сходные точки фигуры. Если фигура имеет ц.с., то он совпадает с центром тяжести. Любая фигура имеет центр тяжести, но ц.с. имеет не каждая. Куб и призма имеют ц.с., конус и пирамида не имеют.

Набор элементов симметрии у кристалла далеко не случаен. Имеется ряд теорем, доказывающих, что существует 32 совокупности элементов симметрии (вида симметрии), соответственно, в природе существует 32 класса кристаллов.

3.2) Пространственные и кристаллические решетки. Сингонии.

Для классификации кристаллов по симметрии внешней формы необходимо определить совокупность элементов симметрии, что, очевидно, сделать невозможно, если кристаллическое вещество раздроблено (вплоть до пылевидного состояния). В дело вступает более универсальная классификация – по симметрии внутреннего строения, согласно которой кристаллы относятся **к семи сингониям**:

Кол-во видов симметрии	Наименование сингоний		Характеристика сингоний
2	триклинная	} низшие	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
3	моноклинная		$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
3	ромбическая		$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
5	тригональная	} средние	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
7	тетрагональная		$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
7	гексагональная		$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
5	кубическая	высший порядок	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
$\Sigma 32$			



Прежде, чем дать характеристику сингониям, рассмотрим **пространственную решетку** – совокупность абстрактных кристаллографических точек, т.е. **геометрическую схему построения кристалла**. **Кристаллическая решетка** – совокупность материальных точек: атомов, ионов или молекул.

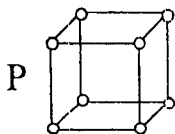
В пространственной системе координат углы α , β , и γ могут быть и не прямыми.

В результате взаимного пересечения трех серий плоскостей, параллельных плоскостям координат (расстояния между плоскостями в сериях составляют отрезки a , b и c) возникает большое число совершенно одинаковых параллельно ориентированных элементарных параллелепипедов – **элементарных ячеек**. Очевидно, для того, чтобы дать характеристику всему кристаллу, необходимо охарактеризовать элементарную ячейку (a , b , c и углы α , β , γ) с помощью методов рентгеноструктурного анализа.

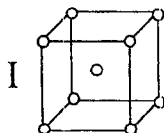
4) Сложные пространственные решетки. Основные типы кубических и гексагональных решеток

Рассмотрим сложные пространственные решетки на примере кубических и гексагональных решеток.

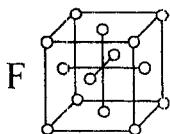
Исследование большого числа кристаллов при помощи рентгеновских лучей показало, что существует несколько типов решеток, особенно часто встречающихся в природе. Такими решетками являются **кубические** и **гексагональные**. Кстати, металлы кристаллизуются в этих типах решеток.



– простая (примитивная) кубическая решетка;



– объемно-центрированная (двукратно примитивная) кубическая решетка;
она получается, если мысленно вдвинуть одну P-решетку в другую так, чтобы узлы одной оказались в центре элементарных ячеек другой;



– гранецентрированная (четырежды примитивная) кубическая решетка;
она получается, если мысленно вдвинуть в P-решетку три других так, чтобы центрировать все шесть граней.

Необходимо подчеркнуть, что, **давая характеристику всей решетке**, мы имеем дело с элементарными ячейками.

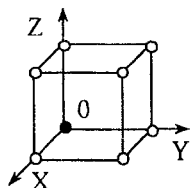
Координационное число – число ближайших соседей у данной частицы в решетке. Очевидно, у P-решетки к.ч. – 6, у I – 8, у F – 12.

Кратность решетки (n) показывает, сколько частиц приходится на данный элементарный объем. Подсчитывается с помощью так называемых **структурных дробей**, в числителе которых указывается число частиц «одного сорта», а в знаменателе – число элементарных ячеек, которым одновременно принадлежит данная частица. Таким образом, для P-решетки:

$$n = \frac{8}{8} = 1; \text{ для I } n = \frac{8}{8} + \frac{1}{1} = 2; \text{ для F } n = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4.$$

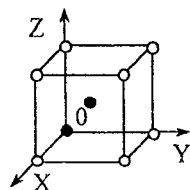
Базис пространственной решетки – это совокупность координат всех неидентичных (трансляционных) точек, находящихся в элементарной ячейке. Эти координаты выражаются в долях осевых трансляций. Говоря другими словами, базис – это координаты некоторых исходных точек, знание которых позволяет, транслируя (перемещая) точки по осям координат на отрезки, равные периоду идентичности, получить элементарную ячейку. Трансляция же элементарной ячейки позволяет получить всю пространственную решетку.

Итак, **трансляция** – перенос точки вдоль некоторого направления на отрезки, равные периоду идентичности, который, в свою очередь, есть кратчайшее расстояние по выбранному направлению между двумя идентичными точками.



- **P-решетка**, заштрихована базисная точка, координаты которой: 0 0 0.

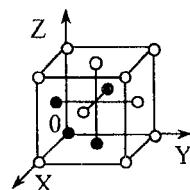
0 – начало координат.



- **I-решетка**, заштрихованы две базисные точки, координаты которых:

$$0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}.$$

Координаты указаны в долях периода идентичности.

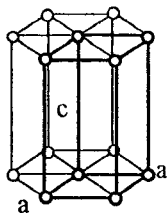


- **F-решетка**, заштрихованы четыре базисных точки (ближайших к началу координат), координаты которых:

$$0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}.$$

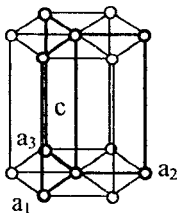
Таким образом, **структура кристалла может быть охарактеризована формой и размерами элементарной ячейки, количеством частиц, приходящихся на элементарную ячейку, и их расположением в ней.**

Рассмотрим различные способы выбора элементарных ячеек в гексагональной пространственной решетке.



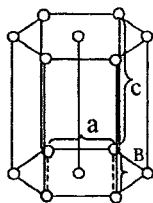
однократно-
примитивная:

$$n = \frac{8}{8} = 1.$$



трехкратно-
примитивная:

$$n = \frac{12}{6} + \frac{2}{2} = 3.$$



двукратно-
примитивная:

$$n = \frac{8}{8} + \frac{2}{2} = 2.$$

5) Плотность упаковки частиц в кристаллах

Если рассматривать частицы в кристаллах условно как соприкасающиеся шары, то возникает вопрос, как эти шары могут быть наиболее плотно упакованы в пространстве, т.е. образовать структуры с минимальным незанятым объемом. Существуют две плотнейшие упаковки – *кубическая гранецентрированная и гексагональная плотнейшая*.

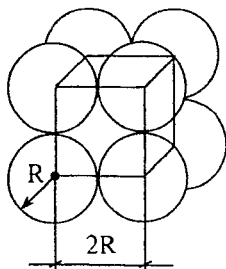
Коэффициент заполнения объема К:

$$K = \frac{nV_{\text{ат.}}}{V_{\text{яч.}}},$$

где n – кратность, $V_{\text{ат.}}$ – объем частицы, $V_{\text{яч.}}$ – объем ячейки.

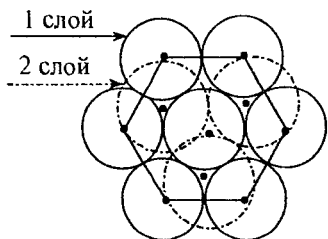
Для примитивной кубической решетки $n = 1$.

$$K = \frac{1 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{(2R)^3} = 0,52.$$



Таким образом, плотность упаковки для данной решетки составляет 52%, т.е. 48% объема решетки приходится на пустоты – *междуузлия*.

Соответствующие подсчеты дают для объемно-центрированной кубической решетки $K=0,68$, т.е. плотность упаковки 68%, для гранецентрированной кубической 0,74, т.е. 74%.



Изобразим схематично гексагональную плотнейшую упаковку: на 7 частицах, образующих первый слой, располагаются 3 частицы, образующие второй слой. На частицах второго слоя располагаются 7 частиц третьего слоя, центры которых совпадают с центрами частиц первого слоя и т.д.

Плотность упаковки этой структуры составляет 74%. Координационное число, как и для гранцентрированной кубической решетки – 12.

Пустоты в наиболее плотно упакованных структурах занимают 26% пространства. Это междуузлия двух типов – *тетраэдрические* и *октаэдрические*. Частица, попадающая в тетраэдрическое междуузлие, оказывается в центре тетраэдра, образованного частицами, расположенными в узлах решетки и, таким образом, у частицы в тетраэдрическом междуузлии имеются 4 соседа. Без искажения решетки в тетраэдрическом междуузлии может находиться частица, радиус которой $r_t \leq 0,22R$, где R – радиус узла.

Частица в октаэдрическом междуузлии находится в центре октаэдра, у нее 6 соседей, $r_{\text{окт}} \leq 0,41R$. Октаэдрические междуузлия больше тетраэдрических.

Частицы могут смещаться в междуузлия, диффундировать, перемещаться по ним и т.д.

6) Типы кристаллических решеток по видам связи

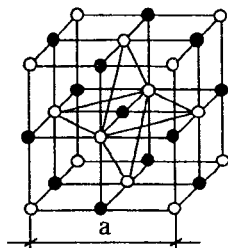
По видам связи различают молекулярные, ионные и атомные (ковалентные и металлические) решетки. Два последних типа являются так называемыми *координационными решетками*.

6.1) Ионные (гетерополярные) решетки

В узлах решетки располагаются катионы и анионы. Примеры таких решеток – NaCl , KCl , KF и др. Ионные кристаллы с радикалами в узлах, например, NO_3^- у $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, представляют собой первые стадии перехода от ионных решеток к молекулярным.

Вследствие разноименности зарядов ионов, в гетерополярной решетке действуют электростатические силы притяжения, которые по своей природе являются *химическими электровалентными силами*.

Решетку NaCl можно представить как бы состоящей из двух *подрешеток*, каждая из которых является гранцентрированной кубической решеткой. В подрешетке натрия (белые частицы) выделено одно из октаэдрических междуузлий, в которое внедряется атом хлора, равно как и в другие – аналогичные.



Таким образом, атомы неметалла занимают октаэдрические междуузлия в подрешетке металла (или наоборот).

«а» – период идентичности: элементарная ячейка начинается и кончается там, где начинается и кончается период идентичности.

Кратность решетки NaCl $n = 8$, координационное число к.ч. = 6/6. Понятие молекулы к NaCl неприменимо, весь кристалл – это одна гигантская молекула.

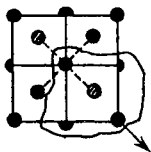
CsCl (хлористый цезий) имеет объемно-центрированную двукратно примитивную решетку, которая является результатом соединения двух примитивных подрешеток: $n = 2$, к.ч. = 8/8. Аналогичные решетки наблюдаются и у CsBr и CsJ.

Для кристаллов с ионной связью характерны высокие температуры плавления и малая летучесть.

В структурах типа NaCl кристаллизуются соли, изредка металлоподобные структуры: TiC (карбид титана), PbS (сульфид свинца) и др.

6.2) Атомные ковалентные решетки

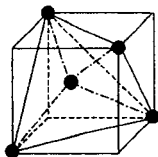
Типичным представителем атомной ковалентной решетки является *решетка алмаза*. В узлах решетки расположены нейтральные атомы углерода, связанные ковалентной связью.



Исходной подрешеткой является гранецентрированная кубическая решетка, в которую дополнительно введены четыре атома углерода: два – в верхние октанты и два – в нижние: крест на крест.

Таким образом, четыре тетраэдрических междуузлия заполнены атомами углерода.

Выделим один октант из подрешетки (см. рисунок).



Каждый атом углерода связан с четырьмя другими атомами прочными ковалентными связями, свободных электронов нет. Алмаз – типичный диэлектрик. Понятие молекулы также распространяется на весь кристалл. *Алмаз – это объемный полимер углерода.*

Координационное число (к.ч.) – 4, кратность $n = 8$.

Для решетки алмаза характерны: насыщение валентности и строгая ориентировка связей в пространстве: углы между связями составляют $109^\circ 28'$, расстояние между атомами $d = 1,54 \text{ \AA}$ (0,154 нм). Алмазу присущи

высокая твердость (как следствие строгой ориентации связей в пространстве), высокая температура плавления и малая летучесть.

Плотность упаковки частиц составляет 34%.

В аналогичных структурах кристаллизуются полупроводники: Si, Ge, Sn (серое).

Решетка графита является примером атомной гексагональной слоистой решетки. В слое каждый атом углерода связан с тремя соседями ковалентными связями, следовательно, имеется по одному свободному электрону на каждый атом. Графит является проводником первого рода – с электронной проводимостью. Углы между связями в слое 120° , к.ч. = 3, расстояние между атомами в слое $1,42 \text{ \AA}$ ($0,142 \text{ нм}$). Каждый слой – это своего рода гигантская молекула, поэтому графит можно считать **слоистым полимером углерода**.

Расстояние между слоями $\sim 3,45 \text{ \AA}$ ($0,345 \text{ нм}$), связь между ними осуществляется только за счет слабых дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса, отсюда – мягкость графита. При малейшем нажатии слои легко смещаются друг относительно друга.

С ростом температуры электропроводимость графита растет (в отличие от металлов, у которых она падает), поскольку нагрев приводит к частичному разрыву ковалентных связей в слое и к появлению дополнительных электронов, принимающих участие в проводимости.

Наряду с объемным полимером углерода (алмаз) и слоистым (графит), известны также два искусственно полученных **линейных полимера** углерода: **карбин** – $\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} = \text{C} \cdot \cdot \text{C} \equiv$ и **поликумулен** – $\text{C} = \text{C} = \text{C} = \text{C} =$.

Карбин является полупроводником с фотопроводимостью (чувствителен к свету). Поликумулен отличается повышенной прочностью.

Сравнительно недавно синтезирована также еще одна модификация углерода – **фуллерен**, молекулы которого представляют собой идеальные шары, состоящие из 60 углеродных атомов. Фуллерену присущи высокая твердость и сверхпроводимость.

6.3) Металлическая связь и металлические решетки

Кристаллы металлов состоят из катионов, расположенных в узлах решетки, и свободных электронов, отщепившихся от соответствующих атомов:



Связь между атомами металлов в кристалле осуществляется при посредстве свободных электронов («электронного газа») – металлическая связь. Эта связь – прочная, поэтому большинству металлов свойственны высокая твердость, малая летучесть, высокие температуры плавления и кипения, высокие электропроводимость и теплопроводность, блеск, пластичность, фотоэффект и т.п.

При металлической связи электроны находятся в поле нескольких катионов.

О степени связанности электронов в металле можно судить *по работе выхода электрона* – по количеству энергии, которое необходимо затратить для выделения электрона из металла.

Металлы кристаллизуются в решетках с высокими значениями координационных чисел: 12 или 8. Полупроводникам свойственны к.ч. 4 или 6.

Гранецентрированная кубическая решетка присуща таким металлам, как Cu, Ag, Au, Al, γ -Fe, Th, Pb, α -Co и др. Объемно-центрированную кубическую решетку выбирают такие металлы как Li, K, V, Ta, Mo, Nb, α , β и δ -Fe, W, Cr, β -Co и др.

В гексагональной плотнейшей решетке кристаллизуются Mg, Ce, Cd, Tl, Ti, α -Zr, Be, Ni и др.

6.4) Молекулярные решетки

В узлах молекулярных решеток располагаются молекулы, внутри которых имеют место ковалентные связи. Поскольку эти связи насыщены, между молекулами в решетке действуют лишь слабые межмолекулярные силы. Этим объясняются низкие температуры плавления и значительная летучесть веществ с молекулярными решетками.

В решетках с *неполярными молекулами* действуют лишь дисперсионные силы, эти кристаллы являются наиболее «рыхлыми»: H_2 , CO_2 , CH_4 , Cl_2 , F_2 , N_2 и др. Плотность твердого водорода составляет, например, всего $0,0864 \text{ г/см}^3$ при $t = -260^\circ \text{C}$.

В случае *полярных молекул* действуют ориентационные и дисперсионные силы: HCl, HF, H_2O , H_2S и др., кристаллы являются более прочными, нежели в первом случае. В кристаллах льда проявляются и водородные связи.

7) Основные типы кубических структур

Пространственная решетка – это лишь геометрическое построение, а *кристаллическая структура* – это физическая реальность: конкретное расположение частиц в пространстве. Чтобы описать конкретную структуру, нужно указать структурный тип и параметры структуры.

Таким образом, под структурой (типом структуры) понимается определенное пространственное взаиморасположение структурных единиц. Не имеют значения абсолютные расстояния между узлами решетки, существенно лишь их относительное расположение. Разные вещества могут кристаллизоваться в одинаковых структурах. С другой стороны, структуры меди, алмаза, NaCl, CaF_2 имеют одинаковый тип решетки – *гранецентрированный куб*, хотя структуры их существенно отличаются.

Нельзя путать понятия «решетка кристалла» и «структура кристалла».

– *Структура типа α -Po* (альфа-полония): примитивная кубическая решетка, к.ч. = 6, $n = 1$. Формально можно считать, что P (черный), As, Sb, Bi, Se, Te кристаллизуются в этом типе.

– **Структура типа вольфрама**: объемно-центрированная кубическая решетка, состоящая из одинаковых атомов, к.ч. = 8, $n = 2$.

Кристаллизуются Li, K, V, Ta, Mo, Nb, W, Cr, α , β и δ -Fe, β -Co и др.

– **Структура типа хлористого цезия** (CsCl): объемно-центрированная кубическая решетка, состоящая из разных атомов, к.ч. = 8/8, $n = 2$.

Кристаллизуются CsI, CsCl, TlBr, RbBr, RbI, TlCl, интерметаллиды -- AgZn, CuZn, AuZn.

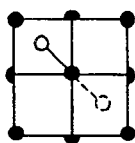
– **Структура типа меди**: гранецентрированная кубическая решетка, к.ч. = 12, $n = 4$.

Кристаллизуются Cu, Ag, Au, Al, Pb, Th, γ -Fe, Ca, α -Co и др.

– **Структура типа каменной соли** (NaCl): к.ч. = 6/6, $n = 8$.

Кристаллизуются NaCl, AgCl, CaO, LiH, PbS, TiN, VC, TiC, TiO, MnO, FeO, NiO, AgF, AgBr.

– **Структура типа куприта** Cu_2O :

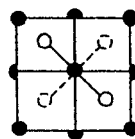


в гранецентрированную кубическую подрешетку меди в два октанта по диагонали (в верхний и нижний) внедрены два атома кислорода: к.ч. = 4/2 (к.ч._{Cu} = 2, к.ч._O = 4), $n = 6$. Кристаллизуются Cu_2O , Ag_2O , Ag_2S , Ag_2Se , Pb_2O .

– **Структура типа алмаза** – комбинация двух гранецентрированных кубических решеток, причем атом второй занимает позицию $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ в первой: к.ч. = 4, $n = 8$.

Кристаллизуются C, Si, Ge, Sn (серое).

– **Структура типа сфалерита** (ZnS):



в гранецентрированную кубическую подрешетку цинка в четыре октанта введены атомы серы: к.ч. = 4/4, $n = 8$. Кристаллизуются ZnS, SiC, GaAs, CdSe, CdS.

– **Структура типа флюорита** CaF_2 -- в гранецентрированную кубическую подрешетку кальция во все восемь октантов введены атомы фтора к.ч. = 8/4 (к.ч._{Ca} = 8, к.ч._F = 4), $n = 12$. Фактически в исходную гранецентрированную кубическую решетку введены две гранецентрированные решетки, образованные атомами другого элемента, при этом нулевой атом второй решетки занимает позиции $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ первой, а третьей – $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ первой.

8) Полиморфизм, аллотропия, энантиоморфизм, изоморфизм

Полиморфизм («многоформие» – греч.) – способность одного и того же вещества кристаллизоваться в зависимости от внешних условий (давление, температура) в различных кристаллографических формах. Например, сера кристаллизуется в ромбической, гексагональной и моноклинной формах, нитрат аммония NH_4NO_3 – в четырех модификациях, железо – в четырех, карбонат кальция CaCO_3 – в двух (арагонит – ромбическая сингония, кальцит – тригональная), диоксид титана TiO_2 – в трех: анатаз, рутил, брукит и т.д.

Аллотропия – это полиморфизм простых тел.

Каждая полиморфная модификация существует в определенном температурном интервале. Температура, при которой происходит переход одной модификации в другую, носит название «точка превращения» (*«точка перехода»*). Например, α -Fe (о.-ц. куб.) существует в интервале от 0°C до 768°C ; β -Fe (о.-ц. куб.) – от 768°C до 910°C ; γ -Fe (г.-ц. куб.) – от 910°C до 1400°C ; δ -Fe (о.-ц. куб.) – от 1400°C до 1539°C (температура плавления).

Возможно получение различных полиморфных модификаций только за счет изменения давления при постоянной температуре, например, для ссы и других веществ.

Энантиоморфизм – особая разновидность полиморфизма, при котором кристаллы одного и того же вещества различаются как предмет и его зеркальное изображение. Например, существуют левая и правая модификации кварца. Это явление используется в технике: энантиоморфные кристаллы вращают плоскость поляризации света в различных направлениях.

Житейский пример энантиоморфизма: левая рука человека энантиоморфна правой.

Изоморфизм – способность различных веществ (близких, однако, по составу) кристаллизоваться в сходных кристаллических формах. Например, такие минералы, как магнезит MgCO_3 , кальцит CaCO_3 , смитсонит ZnCO_3 , сидерит FeCO_3 , кристаллизуются в тригональной сингонии, давая весьма похожие кристаллы.

9) Реальные кристаллы

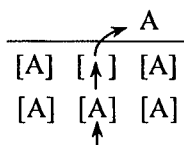
В идеальных кристаллах существует дальний порядок в расположении частиц, который не нарушается. В реальных же кристаллах существуют дефекты структуры, вызванные тепловыми колебаниями частиц, расположенных в узлах решетки. Частицы в узлах непрерывно колеблются, совершая до 10^{13} колебаний в секунду вокруг некоторого положения равновесия. С повышением температуры амплитуды колебаний частиц увеличиваются, вследствие чего они могут перемещаться в междоузлия решетки или выходить на

поверхность кристалла: в кристалле появляются дефекты структуры. Особенно много дефектов возникает в области **температуры предплавления**.

Различают **точечные дефекты**, относящиеся к узлу или междуузлию, и **протяженные**, относящиеся к элементарным ячейкам.

9.1) Точечные дефекты структуры

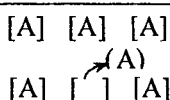
Дефект по Шоттки (структура разрыхления)



Прямая линия – поверхность кристалла, в квадратных скобках – частицы, расположенные в узлах решетки. С повышением температуры частица может из узла перейти на поверхность кристалла, на ее месте возникает **вакансия**. Последняя как бы

диффундирует вглубь кристалла с ростом температуры, хотя на самом деле имеет место «переползание» частиц на место ушедшей частицы. С **понижением температуры** наблюдается диффузия вакансии из глубины кристалла к поверхности.

Дефект по Френкелю (структура смещения)

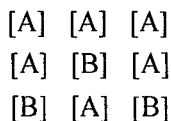


В круглых скобках – частица в междуузлии. Для перехода частицы в междуузлие требуется большая затрата энергии, чем в предыдущем случае, поскольку диаметр узла больше диаметра междуузлия. Соответственно, и температура должна быть выше.

Соответственно, и температура должна быть выше.

При образовании металлических сплавов могут возникать **твердые растворы**, когда компоненты взаимно растворяются и в жидком, и в твердом состоянии. Твердые растворы – это **смешанные кристаллы**. Понятие «твердый раствор» может относиться и к неметаллическим компонентам, и к солям и т.д. Различают твердые растворы **замещения** и твердые растворы **внедрения**.

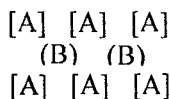
Структура замещения (твердый раствор замещения).



Часть узлов в решетке А замещена атомами В. Для того, чтобы мог возникнуть твердый раствор замещения, необходимо выполнение двух условий:
а) близость радиусов атомов А и В;
б) близость их химической природы.

Структуры замещения дают Cu и Ni: $r_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$, $r_{Ni} = 1,24 \text{ \AA}$, Au и Ag: $r_{Au} = r_{Ag} = 1,44 \text{ \AA}$.

Структура внедрения (твердый раствор внедрения).



Примером структуры внедрения может служить примесь лития к германию. Очевидно, близости химической природы А и В в данном случае не требуется. Накладываются определенные ограничения на размеры атомов В.

Структура вычитания – характерна для соединений переменного состава, которые кристаллизуются в структуре типа NaCl.

Решетку соединения АВ можно представить как бы состоящей из двух гранецентрированных подрешеток А и В. Если при этом в подрешетке В часть узлов окажется незанятыми, то формулу соединения необходимо будет записать как AB_{1-y} (*односторонняя фаза переменного состава*), например, CdS_{1-y} . В случае же *двусторонних фаз* возможен недостаток как атомов В, так и А. Например, сульфид свинца может иметь состав от $PbS_{0,9995}$ до $Pb_{0,9995}S$ (через PbS), оксид титана – от $TiO_{0,8}$ до $TiO_{1,2}$ (через TiO) и т.д.

Вообще-то состав AB_{1-y} (или $A_{1-x}B$) не обязательно означает, что вакансии имеются только в подрешетке В или только в подрешетке А. Вакансии есть в обеих подрешетках, но в первом случае *их больше* в В, а во втором случае – в А.

Сульфид свинца – полупроводник и свойства его очень сильно зависят от отклонений от стехиометрического состава PbS .

9.2) Протяженные дефекты

Микротрещины. Поверхность кристалла покрыта трещинами, не различимыми невооруженным глазом.

Мозаика.



Поверхность кристалла состоит из отдельных блоков, ориентированных под некоторым углом друг к другу. Грубая мозаичность, при которой размеры блоков составляют $10^{-2} \div 10^{-3}$ см, может быть рассмотрена без микроскопа.

Микрокаверны

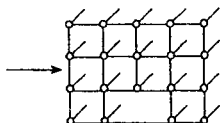


– пустоты (полости) в кристалле: открытые и закрытые. Наличие полостей значительно уменьшает плотность и механическую прочность кристаллов.

Дислокации – отклонения от периодичности кристаллической решетки как результат случайных отклонений в процессе роста кристалла из расплава. Без принятия специальных мер количество дислокаций в металлических кристаллах достигает 10^6 на 1 см^2 сечения кристалла, в кристаллах полупроводников – до 10^4 . Удается снизить количество дислокаций до 10 на 1 см^2 .

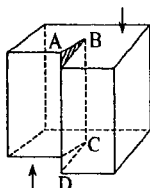
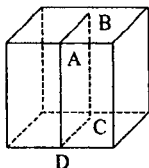
Дислокации – *линейные искажения типа обрыва или сдвига атомных слоев, нарушающие правильность их чередования в решетке.*

При *краевой дислокации* возникает своего рода неполная атомная плоскость (см. рисунок). Край оборванной плоскости образуется, если вдвинуть сверху полуплоскость между плоскостями идеального кристалла (или оборвать полуплоскость снизу).



Ширина области дислокации не превышает нескольких межуатомных расстояний, а **длина** может достигать размеров кристалла. Линия краевой дислокации перпендикулярна вектору сдвига.

В **винтовой дислокации** линия дислокации ВС параллельна вектору сдвига.



Вначале возникает разрез, а затем происходит сдвиг вдоль плоскости разреза. Линия ВС, отделяющая сдвинутую часть от несдвинутой, и есть **линия винтовой дислокации**.

Кристалл, содержащий винтовую дислокацию, состоит не из параллельных атомных плоскостей, а как бы из одной – единственной атомной плоскости, закрученной как винтовая лестница вокруг оси винта ВС – линии винтовой дислокации.

Микрокаверны, микротрещины, вакансии существенно уменьшают механическую прочность кристаллов. Примеси в кристалле изменяют характер его проводимости – с электронной (примесь As в Ge) на дырочную (In в Ge).

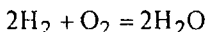
Свойства полупроводников весьма чувствительны к наличию и характеру расположения вакансий. Так, например, для CdS можно, варьируя число пустых мест в кристаллической решетке, изменить его электропроводимость на 8-9 порядков.

10) Современное содержание стехиометрических законов химии и особенности их применения в кристаллах

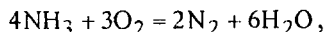
Оксиды, нитриды, карбиды, сульфиды переходных металлов никогда не обладают целочисленными стехиометрическими индексами, что позволяет сделать заключение о неприменимости к этим соединениям стехиометрических законов химии.

Рассмотрим три основных закона.

Закон постоянства состава: *состав химического соединения не зависит от способа его получения (от условий синтеза).* Это означает, что вода, полученная сжиганием водорода по реакции:



будет иметь тот же состав, что и вода, полученная по реакции окисления аммиака кислородом:



т.е. соотношение по массе водорода и кислорода в воде и в первом, и во втором случае будет 1 : 8.

Закон эквивалентов: *вещества соединяются друг с другом и замещают друг друга в соединениях в весовых количествах, пропорциональных их эквивалентам.*

Химический эквивалент элемента – масса его, которая соединяется с 1,008 массы водорода или с 8 частями кислорода (или замещает их в соединениях).

Закон простых кратных отношений: *если два элемента образуют несколько соединений, то на одно и то же весовое количество одного элемента приходятся такие весовые количества другого элемента, которые относятся между собой как простые целые числа.*

Примеры: H_2O и H_2O_2 , соотношение между кислородом в первом и во втором случае равно 1 : 2; CO и CO_2 , соотношение 1 : 2; оксиды азота – N_2O – NO – N_2O_3 – NO_2 (N_2O_4) – N_2O_5 , на 14,008 г азота приходятся 8, 16, 24, 32, 40 г кислорода, т.е. соотношение 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Если вещество имеет молекулярную структуру (парообразное или газообразное состояние, молекулярные кристаллы), то все эти законы соблюдаются. Если же молекулярного строения нет, а это имеет место в целом ряде случаев в кристаллическом состоянии, стехиометрические законы неприменимы. Степень заполнения междузлий в соединениях переменного состава зависит от условий синтеза, закон эквивалентов неприменим, как и закон простых кратных отношений: $\text{TiO}_{0,7}$ – TiO – $\text{TiO}_{1,3}$ и т.п.

IV ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика – научная дисциплина, которая изучает:

- переходы энергии из одной формы в другую, от одной системы (или части ее) к другой системе (части);
- энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы;
- возможность, направление и пределы самопроизвольного (т.е. без затраты работы извне) течения процессов.

Термодинамика опирается на два основных закона (или два начала).

Предметом химической термодинамики служит термодинамическое рассмотрение явлений, относящихся к области химии и физической химии.

1) Некоторые основные понятия и величины

Система – это тело или группа тел, находящихся во взаимодействии, которые мысленно выделены из окружающей среды. Различают **гомогенные** (однородные) и **гетерогенные** (неоднородные) системы. В первых из них нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, различаю-

щиеся по свойствам (примеры: смесь газов, раствор и др.); во вторых – есть такие поверхности (примеры: раствор с осадком, вода со льдом и др.).

У **изолированных систем** нет обмена энергией и веществом с окружающей средой; у **закрытых систем** нет только массообмена; у **открытых систем** есть и энерго- и массообмен с окружающей средой.

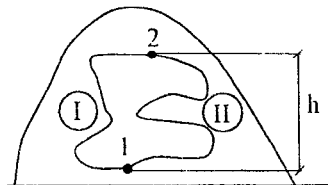
Фаза – совокупность всех однородных частей системы, одинаковых по составу и по всем химическим и физическим свойствам, не зависящим от количества вещества, и ограниченных друг от друга поверхностями раздела, на которых все свойства фазы резко, скачком, меняются.

Гомогенные системы – однофазны, гетерогенные системы – многофазны.

Параметры – величины, определяющие состояние системы. **Интенсивные параметры** не зависят от массы или числа частиц в системе (давление, температура и др.), **экстенсивные** – зависят (объем, энергия и др.).

2) Функции состояния

Функции состояния – это термодинамические функции, значение которых зависит только от состояния системы, но не зависит от пути, по которому система пришла в данное состояние. Для них $\Delta x = x_2 - x_1$, где x_1 – значение данного параметра в начале процесса, а x_2 – значение в конце.



Точка 1 – у подножия холма, точка 2 – у вершины. Из т.1 в т.2 можно пройти по маршруту I или по маршруту II. Длина пути различна, а высота подъема h – одна и та же для обоих маршрутов. Высота подъема h – функция состояния. Потенциальная энергия путешественника Mgh (M – масса, g – ускорение силы тяжести) – тоже функция состояния.

Если некоторая система, выйдя из первоначального состояния и претерпев ряд изменений, вновь возвращается в исходное состояние, то такая система совершает круговой процесс (или **цикл**). В цикле изменение функций состояния, очевидно, равно нулю.

Дифференциал функции состояния является **полным дифференциалом**:

$$S = f(x, y), \quad dS = M \cdot dx + N \cdot dy; \quad \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y.$$

Характерный признак полного дифференциала – **равенство частных производных**.

$$S = f(x, y), \quad dS = 2xy \cdot dx + x^2 \cdot dy,$$

$$\left(\frac{\partial (2xy)}{\partial y} \right)_x = 2x, \quad \left(\frac{\partial x^2}{\partial x} \right)_y = 2x, \quad 2x = 2x.$$

Наиболее важными функциями состояния в термодинамике являются внутренняя энергия U и энтальпия (теплосодержание) $H = U + PV$, где P – давление, а V – объем.

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad \Delta H = H_2 - H_1.$$

Внутренняя энергия представляет собой общий запас энергии системы: энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию колебания атомов, энергию вращения электронов, внутриядерную энергию и т.д., *за исключением кинетической энергии системы в целом и потенциальной энергии положения системы.*

Теплота q и работа A не являются функциями состояния и их бесконечно малые изменения обозначаются как δq и δA в отличие от полных дифференциалов dU и dH .

Если внутренняя энергия является функцией двух переменных $U = f(V, T)$, то:

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \cdot dV + \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \cdot dT.$$

3) Процессы (теплота q и работа A)

В отличие от функций U и H понятия q и A относятся не к системе, а к процессам, поскольку это *формы передачи энергии, но не сама энергия*. Энергия может передаваться от системы к системе в форме теплоты q или работы A .

Работа – упорядоченная (макрофизическая) форма передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой она совершается. **Теплота** – неупорядоченная (микрофизическая) форма обмена энергией между системами вследствие хаотического (теплого) движения частиц.

Работа может быть направлена на пополнение запасов любого вида энергии (электрической, магнитной и т.д.), теплота же без преобразования ее в работу может пополнить только запас внутренней энергии.

Процессы, протекающие при $T = \text{const}$ – *изотермические*, при $P = \text{const}$ – *изобарические*, при $V = \text{const}$ – *изохорические*. Процессы, при которых система обменивается работой с другой системой при отсутствии теплообмена – *адиабатические*.

Процессы, протекающие с выделением теплоты – *экзотермические*, с поглощением – *эндотермические*. В термодинамике теплота, поглощаемая системой, считается положительной, в термохимии – наоборот. Внутренняя энергия системы при поглощении теплоты увеличивается. Положительной считается работа, совершаемая данной системой над другой системой. Внутренняя энергия системы, совершающей работу, уменьшается.

Работа равняется произведению фактора интенсивности на фактор емкости:

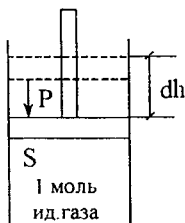
$A = \text{сила (инт.)} \times \text{расстояние (емкость)},$

$A = \text{разность потенциалов (инт.)} \times \text{количество электричества (емкость) и т.д.}$

Обратимым термодинамическим процессом называется такой процесс, при протекании которого система на любой стадии процесса может быть возвращена в исходное состояние, не оставив никаких изменений в окружающей среде.

Классическая термодинамика оперирует с большими коллективами частиц, **статистическая термодинамика** связывает макроскопические свойства тел с микроскопическими свойствами молекул.

Работа, совершаемая системой, всегда связана с действием против внешних сил. Если, например, идеальный газ расширяется в пустоту, то никакой работы не совершается, т.к. нет противодействия. Чем больше внешнее сопротивление, тем больше работа, совершаемая системой. Очевидно, наибольшее количество работы при расширении газа будет совершено, если внешнее давление и давление газа будут различаться лишь на бесконечно-малую величину, а процесс будет протекать обратимо. Обратимый процесс – бесконечно-медленный процесс.



Пусть 1 моль идеального газа заключен под невесомым поршнем площадью S в цилиндре, в котором поршень перемещается без трения.

Внешнее давление P , давление газа $P + dP$, но для простоты будем считать, что давление газа равно внешнему давлению.

Для идеального газа $P \neq f(V)$, для реального: $P = f(V)$.

При расширении газа поршень проходит путь dh , бесконечно-малое приращение работы будет равно произведению силы pS на путь dh : $\delta A_M = P \cdot S \cdot dh$, но $S \cdot dh = dV$, и, таким образом, $\delta A_M = P \cdot dV$, а

$$A_M = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV.$$

Рассмотрим несколько вариантов протекания процесса:

а) **Изобарический процесс**, $P = \text{const}$.

$$A_M = P(V_2 - V_1) = P \cdot \Delta V, \quad PV = RT.$$

$$A_M = R(T_2 - T_1) = R \cdot \Delta T.$$

б) **Изотермический процесс**, $T = \text{const}$.

$$PV = RT, \quad P = \frac{RT}{V}, \quad \delta A_M = RT \frac{dV}{V}; \quad A_M = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$\text{при } T = \text{const} \quad P_1 V_1 = P_2 V_2, \quad A_M = RT \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

в) **Изохорический процесс**, $V = \text{const}$, $dV = 0$, $A_M = 0$.

г) **Адиабатический процесс**, меняются T и P , работа совершается за счет изменения внутренней энергии, газ охлаждается:

$$A_M = C_V \cdot (T_1 - T_2), \text{ где } C_V - \text{теплоемкость газа.}$$

4) Первое начало (первый закон) термодинамики

Первый закон устанавливает связь между количеством теплоты, полученной или выделенной в процессе, количеством произведенной или полученной работы и изменением внутренней энергии.

Первый закон термодинамики является **постулатом**, т.е. он математически недоказуем. Справедливость же его основывается на том, что ни одно из многочисленных следствий, вытекающих из первого закона термодинамики, не противоречит многовековому опыту человечества.

Существует множество формулировок первого начала. Рассмотрим некоторые из них:

а) Закон сохранения энергии в любой формулировке – это и есть первый закон термодинамики.

Например: если в каком-либо процессе энергия одного вида исчезает, то вместо нее появляется энергия в другой форме, в количестве строго эквивалентном исчезнувшему виду.

б) В изолированной системе общий запас энергии сохраняется постоянным.

в) Поскольку работа является одной из форм перехода энергии, то, следовательно, невозможно создание вечного двигателя (perpetuum mobile) первого рода, т.е. машины, совершающей работу без затраты энергии.

г) Математическая формулировка: в любом процессе приращение ΔU системы равно теплоте q , сообщенной системе, минус работу A , совершенную системой:

$$\Delta U = q - A.$$

В дифференциальном виде: $dU = \delta q - \delta A$ $dU = \delta q - P \cdot dV - \delta A'$, $\delta A'$ – полезная работа, $P \cdot dV$ – работа против сил внешнего давления.

$$\delta q = dU + P \cdot dV + \delta A', \quad q = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV + A'.$$

Последние два выражения – это тоже математические формулировки первого начала термодинамики в дифференциальном и интегральном виде.

Рассмотрим идеальный газ, полезной работы не совершается, т.е. $A' = 0$.

При протекании **изобарического процесса** ($P = \text{const}$)

$$\delta q = dU + P \cdot dV + \delta A', \quad \delta A' = 0, \quad \delta q_P = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH,$$

$$\delta q_P = dH; \quad q_P = \Delta H = H_2 - H_1; \quad H = U + PV, \quad \Delta H = \Delta U + P \Delta V;$$

$$PV = nRT, \quad P \Delta V = \Delta nRT, \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT.$$

При протекании **изохорического процесса** ($V = \text{const}$)

$$\delta q = dU + P \cdot dV, \quad dV = 0, \quad \delta q_V = dU, \quad q_V = \Delta U = U_2 - U_1;$$

$$q_p = q_v + P \Delta V; \quad q_p = q_v + \Delta n R T.$$

При протекании *изотермического процесса* ($T = \text{const}$)

$$\delta q = dU + P \cdot dV, \quad dU = 0 \quad (\text{для идеального газа}),$$

$$\delta q_T = P dV, \quad q_T = A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

При протекании *кругового процесса*

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0, \quad \delta q = P \cdot dV, \quad q = A.$$

5) Понятие о теплоемкости

В химической термодинамике оперируют только с мольной теплоемкостью, т.е. с теплоемкостью одного моля вещества.

Различают истинную и среднюю теплоемкости.

Истинная теплоемкость – это отношение бесконечно малого количества теплоты к тому изменению температуры, которое этим количеством теплоты вызывается:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\delta q}{\Delta T}.$$

Для любого вещества и любого агрегатного состояния справедливы выражения:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P,$$

где C_V – теплоемкость при постоянном объеме, а C_P – при постоянном давлении.

Для идеального газа можно взять не частные, а полные производные, поскольку U и H в этом случае являются функциями только температуры:

$$C_V = \frac{dU}{dT}, \quad C_P = \frac{dH}{dT};$$

$$C_P = \frac{dH}{dT} = \frac{d(U + PV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} = C_V + \frac{d(RT)}{dT} = C_V + R;$$

$$R = 1,987 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{K}), \quad 1 \text{ кал} = 4,187 \text{ Дж}.$$

Средняя теплоемкость для интервала $T_1 \div T_2$:

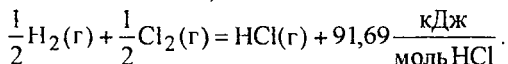
$$\bar{C}_{T_1 \div T_2} = \frac{q}{T_2 - T_1} = \frac{q}{\Delta T}; \quad \bar{C}_{T_1 \div T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT.$$

В справочниках теплоемкости веществ приводятся в виде степенных рядов: $C_P = a + v \cdot T + c \cdot T^2 + \dots \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \right]$, где a, v, c – константы, характеризующие данное вещество.

б) Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики. Термохимические расчеты. Первое и второе следствия из закона Гесса

Область физической химии, занимающаяся изучением энергетических эффектов реакций, – *термохимия*.

Если в уравнении химической реакции указан ее энергетический эффект – это *термохимическое уравнение* (энергетический эффект приводится на 1 моль того или иного вещества):



Химическую реакцию можно провести или при постоянном объеме, или при постоянном давлении:

$$V = \text{const}, \quad q_V = \Delta U = U_2 - U_1 = -\bar{Q}_V,$$

$$P = \text{const}, \quad q_P = \Delta H = H_2 - H_1 = -\bar{Q}_P.$$

В правой части приведены так называемые термохимические тепловые эффекты (в термохимии тепло, выделяющееся системой, берется со знаком «плюс», отсюда и разница в знаках между q и $\bar{Q}$).

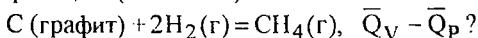
$$q_P = \Delta H = \Delta U + P\Delta V = -\bar{Q}_P; \quad q_V = \Delta U = -\bar{Q}_V;$$

$$\bar{Q}_V - \bar{Q}_P = P\Delta V; \quad \bar{Q}_V - \bar{Q}_P = \Delta nRT.$$

Если в реакции участвуют твердые тела или жидкости (конденсированные фазы), то $\Delta V \cong 0$ и $\bar{Q}_V \cong \bar{Q}_P$.

Для газообразных веществ: $\Delta V \neq 0$ и $\bar{Q}_V \neq \bar{Q}_P$.

Рассмотрим реакцию ($T = 298 \text{ K}$):



$$\bar{Q}_V - \bar{Q}_P = \Delta nRT = -1 \cdot 8,314 \cdot 298 = -2477 \text{ Дж},$$

где $\Delta n = p_2 - p_1 = 1 - 2 = -1$ – изменение числа молей при протекании реакции (конденсированные фазы в подсчете Δn не участвуют).

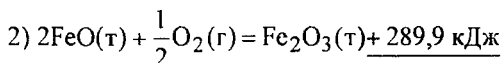
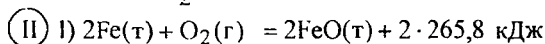
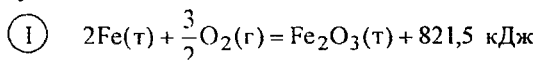
Еще пример: $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$.

Все участники реакции – газы, но $\Delta n \neq 0$ и поэтому $\bar{Q}_V \neq \bar{Q}_P$.

Российский ученый Г.И. Гесс в 1840 г. дал следующую формулировку основному закону термохимии: *тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме или при постоянном давлении, не зависит от пути реакции, т.е. от ее промежуточных стадий, а определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции*.

Этот закон – прямое следствие первого закона термодинамики. В самом деле, при постоянстве V или P тепловые эффекты реакций (см. ранее) равны изменению функций состояния U или H , следовательно, в этих частных случаях тепловые эффекты сами являются функциями состояния, а значит от пути процесса не зависят.

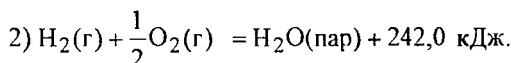
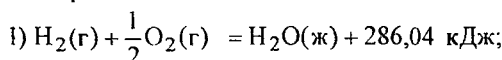
Рассмотрим пример. Реакцию окисления железа кислородом можно провести в одну стадию или в две:



$$\Sigma 821,5 \text{ кДж.}$$

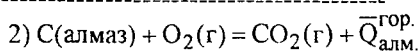
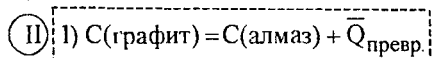
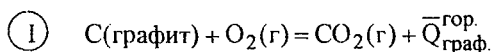
Для того, чтобы тепловые эффекты реакций в первом I и во втором II случаях совпали, необходимо, чтобы агрегатные состояния исходных веществ в $\textcircled{\text{I}}$ и $\textcircled{\text{II}}$ случаях, равно как и агрегатные состояния продуктов реакции, были бы одинаковыми.

Рассмотрим две реакции:



Агрегатные состояния продуктов реакции не совпадают, разница тепловых эффектов $\Delta = 44,04 \text{ кДж}$ равна теплоте испарения одного моля воды.

С помощью закона Гесса можно вычислять теплоты различных реакций, не проводя самих реакций. Особенно это важно для реакций, которые невозможно провести в калориметре. Например, реакция превращения графита в алмаз протекает при температуре $\sim 2000^\circ \text{C}$ и давлении в сотни тысяч атмосфер. Естественно, что никакой калориметр подобных условий не выдержит. Однако теплота превращения графита в алмаз легко может быть подсчитана с помощью закона Гесса:



$$\bar{Q}_{\text{граф.}}^{\text{гор.}} = \Sigma (\bar{Q}_{\text{превр.}} + \bar{Q}_{\text{алм.}}^{\text{гор.}}).$$

Теплоты горения графита и алмаза могут быть легко определены экспериментально в калориметре.

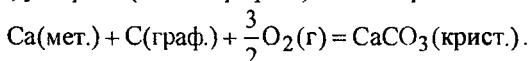
$$\boxed{\bar{Q}_{\text{превр.}} = \bar{Q}_{\text{граф.}}^{\text{гор.}} - \bar{Q}_{\text{алм.}}^{\text{гор.}}} = 393,8 - 395,69 = -1,897 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Выделим пунктирным прямоугольником два уравнения. **Первое следствие из закона Гесса**, опираясь на эти уравнения, можно сформулировать следующим образом: **тепловой эффект реакции равен разности между**

суммой теплот горения исходных веществ и суммой теплот горения продуктов реакции.

Теплота горения – тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом с образованием *высших оксидов* соответствующих элементов или соединений этих оксидов. Существуют специальные таблицы теплот горения – особенно для органических соединений.

Теплота образования – *тепловой эффект реакции образования данного соединения из простых веществ, отвечающих наиболее устойчивому состоянию элементов при данных температуре и давлении.* Например, теплота образования CaCO_3 равна тепловому эффекту реакции образования карбоната кальция в данной его кристаллической модификации из металлического кальция, углерода (в виде графита) и газообразного кислорода:



Теплоту образования относят к 1 молю соединения.

Поскольку тепловые эффекты реакций зависят от условий (t , p) их проведения, то в целях единообразия условились относить величины теплот образования к температуре 25°C ($298,15 \text{ K}$) и давлению 1 атм. Это – *стандартные теплоты образования*.

Термохимические таблицы составлены для $\bar{Q}_{\text{обр.}} = -\Delta H_f^\circ$, где

ΔH_f° – стандартная энтальпия образования данного соединения.

Для элементов в стандартном состоянии $\Delta H_f^\circ = 0$.

Второе следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен разности между теплотами образования всех веществ, указанных в правой части уравнения (полученные вещества), и теплотами образования всех веществ, указанных в левой части уравнения (исходные вещества), взятых с коэффициентами перед формулами этих веществ в уравнении самой реакции.

Реакция: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + 3\text{CO}(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{т}) + 3\text{CO}_2(\text{г}) + \bar{Q}$, $T = 298 \text{ K}$.

$$\bar{Q} = [3\bar{Q}_{\text{CO}_2}^{\text{обр.}} + 2\bar{Q}_{\text{Fe}}^{\text{обр.}}] - [\bar{Q}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{обр.}} + 3\bar{Q}_{\text{CO}}^{\text{обр.}}] =$$

$$= [3 \cdot 393,8 + 2 \cdot 0] - [821,5 + 3 \cdot 110,6] = 28,05 \text{ кДж}$$

Зная теплоты образования для 100 веществ, можно подсчитать тепловые эффекты нескольких тысяч реакций с участием этих веществ. В настоящее время известны теплоты (энтальпии) образования свыше 6000 веществ.

7) Зависимость теплового эффекта процесса от температуры (закон Кирхгофа)

Продифференцируем уравнения $\Delta U = U_2 - U_1$ и $\Delta H = H_2 - H_1$ по температуре (в первом случае при $V = \text{const}$, во втором – при $P = \text{const}$):

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V = C_{V2} - C_{V1} = \Delta C_V;$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_P = C_{P1} - C_{P2} = \Delta C_P.$$

Температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса (закон Кирхгоффа).

Проинтегрировав от T_1 до T_2 вышеприведенные дифференциальные уравнения, получим:

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V \cdot dT,$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \cdot dT.$$

Для того, чтобы подсчитать тепловой эффект процесса при некоторой температуре T_2 , нужно знать тепловой эффект этого процесса при T_1 , а также характер изменения теплоемкости системы в интервале температур $T_1 - T_2$.

В небольшом температурном интервале $T_1 - T_2$ можно в степенных рядах для теплоемкостей ограничиться только первым членом ($C_P = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \dots$) и тогда ΔC_P будет величиной постоянной:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_P (T_2 - T_1).$$

Обычно в роли T_1 выступает стандартная температура 298 К (25° С):

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_P \cdot dT.$$

В некоторых случаях данные по теплоемкостям участников процесса отсутствуют, и тогда приходится идти на очень грубое приближение:

$$\Delta H_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ.$$

8) Второе начало (второй закон) термодинамики

Первое начало термодинамики интересуется только энергетическим балансом процесса и не затрагивает вопрос о направлении его протекания. Однако и первое начало в отдельных случаях предвидит невозможность тех или иных процессов. Например, невозможность увеличения температуры изолированного тела самой по себе, невозможность работы вечного двигателя I рода и т.д.

В то же время можно привести примеры и таких процессов, которые не противоречат первому закону, но, тем не менее, не осуществляются: тело не может приобрести поступательного движения за счет убыли внутренней энергии, т.е. охлаждения; не противоречит первому закону самопроизвольный переход тепла от холодного тела к горячему, поскольку соблюдается энергетический баланс и т.д.

Все природные процессы протекают сами собой, т.е. самопроизвольно, только в одном направлении: взрыв, взаимная диффузия газов или жидкостей и др. Реальные процессы достигают состояния равновесия.

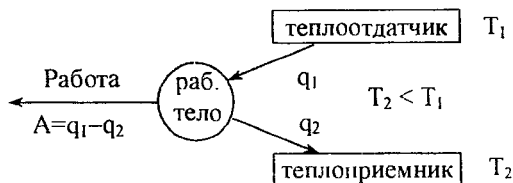
Второй закон используется для выяснения направления протекания процессов и положения равновесия.

Рассмотрим несколько формулировок второго закона термодинамики:

- Невозможен *самопроизвольный* переход тепла от тела менее нагретого к более нагретому.
- Невозможно создание вечного двигателя II рода, т.е. машины, которая *периодически* превращает тепло среды при постоянной температуре в работу.

Примечание: однократное превращение возможно, что было показано ранее для случая изотермического расширения идеального газа, но чтобы заставить работать машину *периодически*, нужно сжать расширившийся газ, затратив на это всю полученную ранее работу.

- Невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу.



Для работы тепловой машины необходимы два тепловых резервуара с температурами T_1 и T_2 . Рабочее тело получает некоторое количество теплоты q_1 от теплоотдатчика и отдает q_2 теплоприемнику. Работа равна разности $q_1 - q_2$.

Термодинамический к.п.д. $\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$.

- Наибольший к.п.д. тепловой машины не зависит от природы и вида тел и веществ, участвующих в работе машины, а определяется только температурами теплоотдатчика и теплоприемника:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

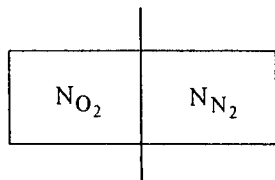
9) Понятие энтропии

Для **изолированных** систем критерием, позволяющим судить о направлении самопроизвольно протекающих процессов и об условиях равновесия, является некоторая функция состояния **S-энтропия**.

В изолированных системах самопроизвольно идущие процессы протекают в направлении увеличения энтропии. В момент достижения равновесия энтропия системы достигает максимума. Обратное протекание процессов не может быть самопроизвольным, для их проведения требуется затрата работы извне. Например, смесь водорода и кислорода реагирует со взрывом, давая водяной пар, а разложение полученной воды вновь на водород и кислород требует затраты большого количества электрической работы – проведения электролиза.

2-ое начало термодинамики, указывающее на односторонний характер протекания процессов, есть следствие молекулярной природы вещества.

Рассмотрим следующий пример.



В прямоугольном сосуде, разделенном перегородкой на две части, находятся газообразные кислород и азот, число молекул которых составляет N_{O_2} и N_{N_2} , при этом величины N сопоставимы с числом Авогадро N_a .

Убираем перегородку, газы перемешиваются за счет взаимодиффузии, вследствие чего во всем объеме сосуда устанавливается однородная смесь газов. Спрашивается, возможно ли самопроизвольное разделение смеси газов, т.е. какова вероятность того, что все молекулы кислорода вновь соберутся в левой части сосуда, а азота -- в правой? Вероятность того, что одна молекула кислорода будет находиться в левой части сосуда, очевидно, равна $\frac{1}{2}$, а вероятность того, что все молекулы кислорода соберутся в левой части, будет

равна $\left(\frac{1}{2}\right)^{N_{O_2}}$, *поскольку вероятность сложного события, состоящего из*

ряда независимых одновременных событий, равна произведению вероятностей последних. Для азота имеем соответственно $\left(\frac{1}{2}\right)^{N_{N_2}}$. Вероятность

же самопроизвольного разделения газовой смеси составит $\left(\frac{1}{2}\right)^{N_{O_2}} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{N_{N_2}}$.

Эта величина ничтожно мала.

Каждое состояние системы может быть охарактеризовано **определенной вероятностью**, при этом равновесию отвечает наибольшая вероятность,

следовательно, вероятность данного состояния является тем критерием, который определяет направление процесса и позволяет найти равновесие.

Функция W – термодинамическая вероятность: это число способов, которым может быть реализовано данное состояние. W – функция состояния и максимальна при равновесии.

Две системы с W_1 и W_2 образуют сложную систему с $W_{1,2} = W_1 \cdot W_2$.

В отличие от функций H и U функция W неаддитивна, т.е., например, увеличение количества вещества вдвое не приводит к такому же увеличению функции W . Кроме того, W связана с механическими характеристиками системы, а не с термическими.

Все вышесказанное потребовало введения новой вероятностной функции, к которой были предъявлены два требования: **наличие свойств аддитивности и экстремальные значения при равновесии**. Кроме того, эта функция должна быть связана с тепловыми характеристиками системы. Этой функцией является **энтропия S** :

$$S = k \ln W.$$

Энтропия сложного события:

$$S_{1,2} = k \ln W_{1,2} = k \ln W_1 W_2 = k \ln W_1 + k \ln W_2 = S_1 + S_2.$$

При возрастании W (вероятности состояния) увеличивается и S , значение которой при равновесии должно быть максимальным, как и значение W .

Рассмотрим процесс **обратимого изотермического** расширения 1 моля идеального газа от объема V_1 до V_2 :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}.$$

Для одной молекулы газа отношение вероятностей нахождения ее (молекулы) в том или ином объеме равно отношению объемов:

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{V_2}{V_1}.$$

Для N_a (число Авогадро) молекул отношение вероятностей будет, очевидно, равняться:

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{N_a}.$$

$$\text{Отсюда } \Delta S = k N_a \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Для обратимого изотермического расширения газа: $dU = \delta q - \delta A$, $dU = 0$,

$$\delta q = \delta A, \quad q = A, \quad q = A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{q}{RT}.$$

$$\Delta S = \frac{k N_a}{R} \cdot \frac{q}{T}, \text{ при этом «к» выбрано так, чтобы } k N_a = R, \text{ т.е. } k = \frac{R}{N_a}$$

(константа Больцмана): $\kappa = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град $= 1,385 \cdot 10^{-23}$ Дж/град.

Таким образом, связь между теплотой процесса и изменением энтропии: $\Delta S = \frac{q}{T}$, а в дифференциальном виде: $dS = \frac{\delta q}{T}$, где $\frac{c}{T}$ – приведенное тепло. Последние два выражения – *математическая формулировка 2-го начала термодинамики* для обратимого изотермического протекания процесса.

Первый закон термодинамики: $\delta q = dU + \delta A$, подставим в это уравнение вместо δq его значение, равное $\delta q = T \cdot dS$, в результате чего получаем:

$dU = T \cdot dS - \delta A$ – аналитическое выражение первого и второго начал термодинамики для обратимого процесса.

Можно показать, что для *необратимого* расширения идеального газа будут справедливы уравнения: $\Delta S > \frac{q}{T}$ и $dS > \frac{\delta q}{T}$.

В общем случае – при обратимом и необратимом изотермическом расширении: $\Delta S \geq \frac{q}{T}$, $dS \geq \frac{\delta q}{T}$.

Окончательно – для *любого вещества* и *любого* (обратимого и необратимого) изотермического процесса:

$$\Delta S \geq \frac{q}{T}, \quad dS \geq \frac{\delta q}{T}.$$

$T \cdot dS \geq dU + PdV$ – неравенство ($>$) и тождество ($=$) Клаузиуса.

Частные производные (из тождества):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P.$$

Подставим в частную производную вместо $dU = C_V \cdot dT$:

$$\left(\frac{C_V \partial T}{\partial S} \right)_V = T, \text{ откуда } \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}.$$

Аналогично можно получить уравнение и для C_p : $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$.

Если система изолирована, то, очевидно, $\delta q = 0$, следовательно, $dS \geq 0$. Любой необратимый процесс является односторонним и самопроизвольным. Таким образом, если в изолированной системе возможен самопроизвольный процесс, то при его протекании энтропия S возрастает

Все вышеизложенное позволяет сформулировать 2-ой закон термодинамики в следующем виде: *существует функция состояния – энтропия, приращение которой при обратимых процессах равно приведенному теплу; энтропия изолированной системы стремится к максимуму.*

В заключение кратко подытожим сведения о новой термодинамической функции – *энтропии*.

Тенденцией всякого процесса (в том числе и химического) является переход системы в данных условиях в наиболее вероятное состояние, когда частицы, составляющие систему, расположены в пространстве в наибольшем беспорядке.

Физический смысл функции состояния *энтропии* S легче всего проиллюстрировать на примере кипения жидкости. При нагреве температура жидкости и ее внутренняя энергия повышаются до тех пор, пока жидкость не закипит при некоторой постоянной температуре. При этом поглощается теплота испарения, затрачиваемая на увеличение беспорядка в системе, т.е. на превращение относительно упорядоченной жидкости, имеющей ближний порядок, в газ, не имеющий такого порядка. *Энтропия системы является, таким образом, мерой неупорядоченности состояния системы.*

Изменение энтропии системы, как и изменение ее внутренней энергии, может быть определено экспериментально. Согласно первому началу термодинамики, увеличение внутренней энергии системы (ΔU) при изменении ее состояния можно найти, измерив поглощенную теплоту и вычтя совершенную системой работу ($\Delta U = q - A$). Возрастание же энтропии ΔS можно определить, измерив теплоту, поглощенную системой при обратимом процессе, и разделив ее на температуру, при которой происходит поглощение теплоты. Таким образом, поглощенная или выделенная системой теплота в обратимом процессе связана с изменением энтропии и температурой этого процесса соотношением $q = \Delta S \cdot T$ или $\Delta S = \frac{q}{T}$ (второе начало термодинамики для обратимых процессов).

Наряду с изменением энтальпии, сопровождающим химические процессы, необходимо учитывать и энтропию – *тенденцию к увеличению беспорядка в системе.*

Как указывалось выше, энтропия связана с термодинамической вероятностью (W) осуществления состояния системы уравнением Больцмана.

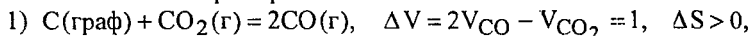
W при более строгом определении – *это число микросостояний, которым может быть реализовано данное макросостояние.* Поскольку в 1 моле вещества содержится число Авогадро атомарных или молекулярных частиц, количество их комбинаций, приводящих к данному макросостоянию, чрезвычайно велико. Исходя из смысла функции S , можно заключить, что *в изолированной системе самопроизвольные процессы протекают только в сторону увеличения энтропии ($\Delta S > 0$).* В неизолированных же системах возможны процессы, сопровождающиеся понижением энтропии. Например, при отводе тепла в окружающую среду расплав может закристаллизоваться, пар сконденсироваться и т.п. ($\Delta S < 0$).

В отличие от энтальпии для различных веществ возможен подсчет абсолютного значения стандартной энтропии (S_{298}°), которое принято относить к 298,15 К и давлению 101,325 кПа.

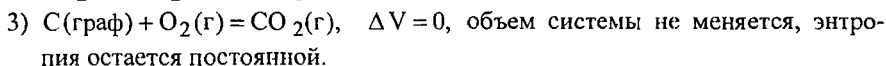
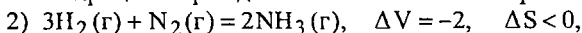
Чем упорядоченнее атомно-молекулярная структура вещества, тем меньше его стандартная энтропия. Так, для кристаллического серебра $S_{298}^{\circ}=42,7$ Дж/(моль·град), а для серебра в атомарном состоянии 172,9; для $AsCl_3$ (ж) 233,5 Дж/(моль·град), а для $AsCl_3$ (г) 372,2. У веществ в стеклообразном и аморфном состояниях энтропия больше, чем в кристаллическом. У стеклообразного кремнезема (SiO_2) $S_{298}^{\circ}=49,6$ Дж/(моль·град), а у кристаллического 42,09. У графита атомная структура более рыхлая, чем у алмаза, и, соответственно, $S_{298}^{\circ}=5,74$ Дж/(моль·град) и 2,368. При одинаковом агрегатном состоянии энтропия больше у того простого вещества, у которого в молекуле большее число атомов: S_{298}° молекулярного кислорода составляет 205,0 Дж/(моль·град), озона 238,8, атомарного кислорода 160,95.

В химических реакциях об изменении энтропии можно судить по изменению объема системы. Если суммарный объем продуктов реакции больше объема исходных веществ, то энтропия системы возрастает.

Несколько примеров:



процесс термодинамически возможен при определенной температуре;



В конденсированных системах изменения объема и энтропии в процессе химического взаимодействия, как правило, незначительны.

10) Термодинамические потенциалы

Как уже указывалось, в изолированных системах для суждения о направлении самопроизвольно протекающих процессов и об условиях равновесия используется энтропия.

На практике же большинство процессов протекает в неизолированных системах, для которых выбраны иные критерии равновесия, а возможность или невозможность протекания процессов связывается с работой, которую они могут произвести.

Из неравенства Клаузиуса $T \cdot dS \geq dU + \delta A$ следует $\delta A \leq T \cdot dS - dU$.

При $T = \text{const}$ $\delta A \leq -d(U - TS)$ или $\delta A \leq -dF$, где F – одна из разновидностей термодинамического потенциала: $F = U - TS$.

Поскольку $\delta A = \delta A'_M + PdV$, где $\delta A'_M$ – максимальная полезная работа, а PdV – работа против сил внешнего давления, можно записать:

$$\delta A'_M + PdV \leq -dF,$$

т.е. *при обратимом протекании процесса* (знак равенства =) максимальная полезная работа равна убыли некоторой функции состояния F за вычетом работы против сил внешнего давления.

Если предположить, что полезной работы система не совершает ($\delta A'_M = 0$) и $V = \text{const}$, получаем $0 \leq -dF$ и $dF \leq 0$.

Итак, при постоянных T и V функция F не изменяется при обратимом протекании процесса, а при необратимом может только убывать.

Очевидно, F – тот критерий, который позволяет судить о направлении протекания процесса в неизолированной системе при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$.

При достижении равновесия функция F достигает минимума: $F_{\text{равн.}} = F_{\text{min}}$.

F имеет множество наименований: изохорно-изотермический потенциал, изохорный потенциал, свободная энергия при постоянном объеме, *свободная энергия Гельмгольца*. Последнее наименование сейчас общепринято.

$U = F + TS$, т.е. внутренняя энергия системы состоит из свободной (F) и связанной (TS) энергий. Свободная энергия системы может быть превращена в полезную работу, связанная – нет. Таким образом, чем больше энтропия системы, тем значительнее доля связанной энергии и, следовательно, меньше энергетическая отдача системы.

На практике преобладают процессы, протекающие при $P = \text{const}$:

$$\delta A_M + PdV \leq -dF, \quad \delta A_M \leq -dF - PdV, \quad \delta A_M = 0, \quad 0 \leq -d(F + PV);$$

$$F + PV = G \quad (\text{вторая разновидность термодинамического потенциала}), \\ 0 \leq -dG, \quad dG \leq 0.$$

$$G = F + PV = U - TS + PV = H - TS.$$

При постоянных P и T функция G не изменяется при обратимом протекании процесса, а при необратимом может только убывать, при равновесии $G_{\text{равн.}} = G_{\text{min}}$.

Наименования функции G : изобарно-изотермический потенциал, изобарный потенциал, свободная энергия при постоянном давлении, свободная энергия, *свободная энергия Гиббса*. Последнее наименование считается сейчас общепринятым.

Можно доказать, что убыль G равняется максимальной полезной работе при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$, т.е. $-dG = \delta A'_M$ и $-\Delta G = A'_M$.

Устойчивость химической системы определяется соотношением энтропийного и энтропийного факторов. При уменьшении теплосодержания система становится энергетически более устойчивой, отвечающей большей упорядоченности, но в то же время система стремится достичь наиболее вероятного (максимально разупорядоченного) состояния.

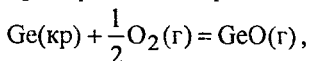
Из ур. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ следует, что возможность самопроизвольного, т.е. необратимого, протекания процесса возрастает по мере того, как слагаемое ΔH становится более отрицательным, а ΔS – более положительным. Если

$\Delta G < 0$, процесс термодинамически возможен, а если $\Delta G > 0$, то процесс принципиально невозможен. Это положение справедливо для любых систем.

Рассмотрим несколько типичных случаев:

- 1) Оба фактора благоприятны, т.е. $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$.

Пример подобной реакции:



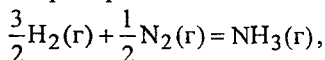
$$\Delta H_{298}^{\circ} = -95,4 \text{ кДж/моль}; \Delta S_{298}^{\circ} = 75 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{град)};$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -117,8 \text{ кДж/моль}.$$

К этому типу относятся многие реакции окисления и горения твердых, жидких и газообразных веществ, а также реакции разложения. Все они идут необратимо.

- 2) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, т.е. изменение энтальпии способствует течению реакции, а изменение энтропии – нет. В этом случае течение процесса определяется неравенством $\Delta H < T \cdot \Delta S$.

Например:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -46,2 \text{ кДж/моль}; \Delta S_{298}^{\circ} = 90,1 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{град)};$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -19,3 \text{ кДж/моль}.$$

- 3) Изменение энтальпии препятствует протеканию реакции ($\Delta H > 0$), но увеличение энтропии настолько велико, что энтропийный фактор $T \cdot \Delta S$ при определенных условиях перекрывает увеличение энтальпии. Например, реакция $\text{CaCO}_3(\text{кр}) = \text{CaO}(\text{кр}) + \text{CO}_2(\text{г})$ может идти только при высоких температурах, когда энтропийный фактор перекрывает энтальпийный: $\Delta H_{298}^{\circ} = 177,88 \text{ кДж/моль}; \Delta S_{298}^{\circ} = 160,48 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{град)}$; при $T = 1500 \text{ К}$ $T \cdot \Delta S_{298}^{\circ} = 240,72 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta G = -62,84 \text{ кДж/моль}$.

В процессах с $\Delta S > 0$ высокотемпературный режим благоприятствует протеканию процесса, а в случае с $\Delta S < 0$ такой режим ему препятствует.

Французский химик Бертло ошибочно полагал, что химические реакции идут самопроизвольно только при выделении теплоты. Судить о направлении процесса по принципу Бертло, в свете вышесказанного, можно только при очень низких температурах: $T \rightarrow 0$, $T \cdot \Delta S \rightarrow 0$, $T \cdot \Delta S \ll \Delta H$, а также в конденсированных системах, когда изменение энтропии незначительно.

Самопроизвольное протекание процесса принципиально невозможно, если $\Delta H > 0$ и $T \cdot \Delta S \ll \Delta H$.

Рассмотрим *зависимость функций F и G от температуры* – так называемые уравнения Гиббса-Гельмгольца.

Исходные уравнения: $F = U - TS$,

$$G = F + PV = U - TS + PV = H - TS.$$

Продифференцируем второе уравнение по температуре при $P = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - S - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

Ранее было получено выражение $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$, следовательно:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = C_P - S - C_P = -S; \quad G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P.$$

Аналогично: $F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$.

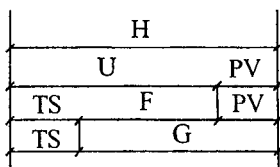
Для изменения функций:

$$\begin{cases} \Delta F = \Delta U - T\Delta S \\ \Delta G = \Delta H - T\Delta S \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \\ \Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \end{cases}$$

$$\Delta H = -\bar{Q}_P, \quad \Delta U = -\bar{Q}_V, \quad \Delta G = -A_M, \quad \Delta F = -A_M'.$$

$$\begin{cases} A_M' = \bar{Q}_V + T\left(\frac{\partial A_M'}{\partial T}\right)_V \\ A_M = \bar{Q}_P + T\left(\frac{\partial A_M}{\partial T}\right)_P \end{cases}.$$

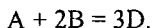
Соотношение между рассмотренными функциями:



В значения функций U , F , H , G входят некоторые неопределенные составляющие, равные их значениям при 0°K .

11) Константы равновесия

Рассмотрим гомогенную газовую реакцию:



Химические реакции не протекают до полного исчезновения исходных веществ, а останавливаются при достижении определенного состояния рав-

новесия, при этом в равновесной смеси содержатся как продукты реакции, так и исходные вещества. Условия химического равновесия: $\Delta G=0$, $G=G_{\min}$.

На практике важно знать, в какую сторону сдвинуто равновесие: в сторону исходных веществ или в сторону продуктов реакции.

Равновесные парциальные* давления участников вышеприведенной реакции: P_A, P_B, P_D .

Согласно закону действия масс (з.д.м.), при $T=\text{const}$, $K_P = \frac{P_D^3}{P_A P_B^2} = \text{const}$,

где K_P – константа равновесия, выраженная через парциальные давления участников реакции. Размерность $K_P [\text{атм}]^{\Delta n}$, где Δn – изменение числа молей при протекании реакции.

$$\text{Для конкретной реакции} \quad \begin{array}{ccccc} \text{N}_2 & + & 3\text{H}_2 & = & 2\text{NH}_3 \\ (\text{г}) & & (\text{г}) & & (\text{г}) \end{array} \quad K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}.$$

Константа равновесия K_C , выраженная через концентрации:

$$K_C = \frac{C_D^3}{C_A C_B^2}, \quad K_C \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]^{\Delta n}.$$

Константа равновесия K_a , выраженная через так называемые активности (определение – см. далее) для концентрированных растворов и неидеальных газов $K_a = \frac{a_D^3}{a_A \cdot a_B^2}$, K_a размерности не имеет.

Константа равновесия K_N , выраженная через молярные доли:

$$K_N = \frac{N_D^3}{N_A \cdot N_B^2}, \quad K_N \text{ величина безразмерная, поскольку } N_i \text{ – молярная доля,}$$

показывающая, какую часть общего давления, например, производит данный

компонент: $N_i = \frac{P_i}{\sum P_i}$.

Соотношения между константами равновесия:

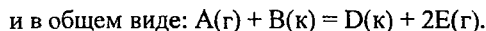
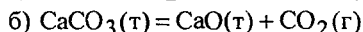
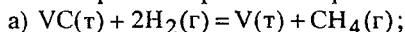
$$PV = nRT, \quad P = \frac{n}{V} RT; \quad \frac{n}{V} = C_i, \quad P_i = C_i RT,$$

$$\text{откуда} \quad K_P = K_C (RT)^{\Delta n} \quad \text{и} \quad K_C = K_P (RT)^{-\Delta n}$$

$$\text{Из } N_i = \frac{P_i}{\sum P_i} \text{ следует: } K_N = K_P (\sum P_i)^{-\Delta n}.$$

* Парциальное давление – та часть общего давления газовой смеси, которая производится данным компонентом.

Рассмотрим конкретные гетерогенные реакции:



Здесь индекс «к» означает «конденсированная фаза» – твердое тело или жидкость.

При написании констант равновесия гетерогенных реакций учитываются парциальные давления только газообразных участников реакций, поскольку давления пара конденсированных фаз исчезающе малы по сравнению с газообразными компонентами. Таким образом: $K_p = \frac{P_E^2}{P_A}$. Для реакции

«а» $K_p = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2}$, для реакции «б» $K_p = P_{\text{CO}_2}$.

12) Изотерма химической реакции

Рассмотрим гомогенную газовую реакцию $\text{A} + 2\text{B} = 3\text{D}$ в состоянии, далеком от равновесия.

Исходные парциальные давления участников реакции: P_A^0, P_B^0, P_D^0 .

Если $\Delta G < 0$, то равновесие смещено направо, если $\Delta G > 0$, то – влево.

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{(P_D^0)^3}{P_A^0 (P_B^0)^2} \quad \text{– это уравнение изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа), оно позволяет определить, в каком направлении будет протекать реакция для данного состава реакционной смеси.}$$

Если $\frac{(P_D^0)^3}{P_A^0 (P_B^0)^2} = K_p$, то $\Delta G = 0$ и в системе – равновесие.

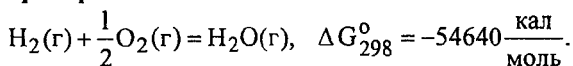
При больших P_A^0 и P_B^0 и малом P_D^0 $\Delta G < 0$ (оба слагаемых в уравнении изотермы < 0), образуется продукт реакции D.

Если исходные вещества и полученные продукты находятся в стандартном состоянии (парциальные давления равны 1 атм), получаем уравнение для случая стандартного изменения свободной энергии:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

Для элементов в стандартном состоянии $\Delta G_{298}^0 = 0$.

Пример:



Подсчитаем величину K_p , исходя из уравнения для ΔG^0 :

$$-54640 = -RT \ln K_p = -4,575 \cdot 298 \lg K_p = -1365 \lg K_p.$$

$$\lg K_p = \frac{54640}{1365} = 40, \quad K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}} = 10^{40} (!!)$$

Таким образом, если в исходной смеси парциальные давления всех участников реакции равны 1 атм, то после достижения равновесия парциальные давления кислорода и водорода будут исчезающе малыми.

13) Изобара и изохора химической реакции (зависимость константы равновесия от температуры)

Уравнение Гиббса-Гельмгольца: $\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$.

Перепишем его в виде: $T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P - \Delta G = -\Delta H$ и поделим обе части

уравнения на T^2 :

$$\frac{T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P - \Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}.$$

Производная дроби: $\left(\frac{u}{v} \right)' = \frac{u' \cdot v - v' \cdot u}{v^2}$. Свернем левую часть выше-

написанного уравнения:

$$\left| \frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right|_P = -\frac{\Delta H}{T^2}.$$

Из стандартного уравнения изотермы следует: $\frac{\Delta G^0}{T} = -R \ln K_p$, под-
ставляем это выражение в уравнение и, помня, что $P = \text{const}$, окончательно по-
лучаем уравнение изобары:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}.$$

Знак производной в левой части определяется знаком теплового эффек-
та реакции. Для эндотермических реакций $\Delta H^0 > 0$ и, следовательно, K_p воз-
растает с ростом температуры; для экзотермических $\Delta H^0 < 0$ и K_p уменьша-
ется с ростом температуры.

Уравнение изохоры химической реакции:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}.$$

14) Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Это уравнение устанавливает условие равновесного сосуществования двух фаз в однокомпонентной системе.

Фазовые превращения – процессы, заключающиеся в превращении одной фазы данного вещества в другую фазу того же вещества, и, следовательно протекающие без участия химических реакций. Фазовые превращения – плавление, возгонка, испарение, полиморфные превращения.

Основная характеристика фазового превращения – **температура**, зависящая от давления.

Установим связь между равновесной температурой и равновесным давлением.

Из уравнения $F = U - TS$ имеем $dF = dU - T \cdot dS - S \cdot dT$, $T \cdot dS = dU + PdV$,
 $dF = dU - dU - PdV - SdT$, $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$, $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$.

Возьмем вторые производные: $\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ и $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$.

F – функция состояния, следовательно, величина второй производной не зависит от порядка дифференцирования:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

Поскольку при фазовом превращении давление не зависит от объема, можно заменить $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ на $\frac{dP}{dT}$.

При фазовом изотермическом превращении объем меняется на ΔV , а энтропия – на ΔS , т.е. $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\Delta S}{\Delta V}$. Таким образом, $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$.

Поскольку фазовое превращение изотермично и равновесно ($\Delta S = \frac{q}{T}$), окончательно имеем:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T \Delta V} \text{ – уравнение Клапейрона-Клаузиуса.}$$

q – тепло, придаваемое системе при превращении,

$\Delta V = V_2 - V_1$ – изменение объема при переходе системы из начального в конечное состояние.

Для случая испарения жидкости: V_2 (пар) $>$ V_1 (жидкость), $q > 0$, $\frac{dP}{dT} > 0$, с ростом температуры давление пара должно увеличиваться.

Для равновесия: твердая фаза (1) $\rightleftharpoons$ жидкость (2). Если объем увеличивается при плавлении ($V_2 > V_1$), то с ростом давления температура плавления будет повышаться. Если же $V_2 < V_1$, то с повышением давления температура плавления должна уменьшаться. Для большинства веществ $V_2 - V_1 > 0$, исключение составляют вода, висмут, галлий, чугун.

15) Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка.

При интегрировании уравнений изобары и изохоры появляется неопределенная константа интегрирования I:

$$\lg K_P = \int \frac{\Delta H_T^0}{2,3RT^2} dT + I = -\frac{\Delta H_T^0}{4,575T} + I;$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad \Delta G_T^0 = -RT \ln K_P,$$

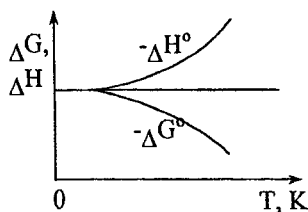
$$\ln K_P = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R}; \quad \lg K_P = -\frac{\Delta H_T^0}{4,575T} + \frac{\Delta S_T^0}{4,575},$$

$$-\frac{\Delta H_T^0}{4,575T} + I = -\frac{\Delta H_T^0}{4,575T} + \frac{\Delta S_T^0}{4,575}, \quad I = \frac{\Delta S_T^0}{4,575} = 0,21858 \Delta S_T^0.$$

Уравнение $dS = \frac{\delta q}{T} = \frac{C_p dT}{T}$ – дифференциальное, поэтому и в выражение для энтропии также входит константа интегрирования. Из сказанного следует, что на основании первого и второго законов термодинамики невозможно определить абсолютное значение энтропии. А неопределенность энтропии отражается и на уравнениях, из которых могут быть найдены условия равновесия химических реакций.

Из уравнения $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$ следует, что при температуре, близкой к абсолютному нулю $\Delta G_T^0 \approx \Delta H_T^0$. Но это в том случае, если $\Delta S_T^0 \neq \infty$. Из уравнения $S = k \ln W$ вытекает, что энтропия не может неограниченно возрастать, т.к. вероятность состояния не может быть бесконечностью, следовательно, ΔS_T^0 – величина конечная, а $\Delta G_T^0 \approx \Delta H_T^0$ вблизи абсолютного нуля.

Тепловая теорема Нернста – постулат, утверждающий, что сближение между функциями ΔG и ΔH продолжается вплоть до абсолютного нуля температур, причем при абсолютном нуле и вблизи него кривые соприкасаются и общая для них касательная параллельна оси температур.



Поскольку обе кривые вблизи абсолютного нуля имеют общую касательную, последняя (для обеих кривых) имеет одинаковый наклон к осям координат, и, значит, первые производные в точках касания, представляющие собой тангенсы угла наклона, равны между собой:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left| \frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T} \right| = \lim_{T \rightarrow 0} \left| \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right| = 0.$$

Поскольку общая касательная параллельна оси температур, можно приравнять нулю вышенаписанные выражения. Это приводит к исчезновению постоянной интегрирования I в расчетах.

$$\text{Ранее было получено: } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S.$$

Это означает, что вблизи абсолютного нуля все реакции, совершающиеся в *конденсированных системах*, не сопровождаются изменением энтропии: $\Delta S = 0$.

Планк предположил, что *при абсолютном нуле сами энтропии реагирующих веществ в конденсированных системах равны нулю*:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_{T \rightarrow 0} = 0 \quad (\text{постулат Планка}).$$

Более строгая формулировка: *при абсолютном нуле энтропия правильно образованного кристалла простого вещества или соединения в чистом состоянии равна нулю, а при любом другом состоянии вещества энтропия его больше нуля*. Другие состояния – неправильно образованные кристаллы, стеклообразное состояние, растворы и смеси.

Справедливость постулата Планка вытекает из статистического толкования энтропии как характеристики термодинамической вероятности состояния. При $T = 0$ термодинамическая вероятность W достигнет минимального значения, т.е. 1. Состояние идеального кристалла при абсолютном нуле может быть осуществлено единственным микросостоянием

$$S = k \ln 1 = 0.$$

При абсолютном нуле энтропия правильно образованного кристалла любого элемента или соединения в чистом состоянии равна нулю, а при любом другом состоянии вещества энтропия его больше 0.

Из постулата следует, что ряд свойств конденсированных систем – G , H , F , U , C_p , C_v и др. – вблизи абсолютного нуля перестают зависеть от температуры. Значит, еще не доходя до $T = 0$, система приходит в такое состояние, что *достижение абсолютного нуля становится принципиально невозможным*.

В соответствии с постулатом Планка:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = \lim_{T \rightarrow 0} C_v = 0,$$

и теплоемкость делается исчезающе малой при достаточном приближении к абсолютному нулю (но еще до $T = 0$), поэтому нельзя отнятием теплоты достичь температуры 0°K .

К.п.д. тепловой машины не может быть равным единице, т.к. это потребовало бы, чтобы температура холодильника равнялась бы абсолютному нулю:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (T_2 = 0?)$$

Тепловая теорема Нернста и постулат Планка позволяют определить абсолютные энтропии различных веществ, если известны теплоемкости этих веществ в температурном интервале от абсолютного нуля до интересующей нас температуры, а также тепловые эффекты и температуры всех фазовых переходов (если они происходят в этом температурном интервале):

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad \text{или} \quad S_T^0 = \int_0^{T_n} \frac{C_p dT}{T} + \frac{\lambda_n}{T_n} + \int_{T_n}^{T_{пл}} \frac{C_p' dT}{T} + \frac{\lambda_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^T \frac{C_{p,ж} dT}{T},$$

где T_n и λ_n – температура и тепловой эффект полиморфного превращения, $T_{пл}$ и $\lambda_{пл}$ – температура и теплота плавления.

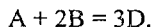
16) Методы экспериментального определения и методы расчета термодинамических функций и констант равновесия

Из экспериментальных методов для газовых реакций отметим так называемый «метод закаливания». Газовая смесь выдерживается в замкнутом сосуде при интересующей нас температуре в течение длительного времени (достаточного для достижения равновесия), после чего резко охлаждается («закаливается»), что дает возможность прямо проанализировать состав смеси на газоанализаторе. Зная равновесные концентрации участников реакции, можно определить K_C .

Если какая-либо реакция может быть осуществлена в гальваническом элементе, то определение ЭДС этого элемента в стандартных условиях позволяет подсчитать величину максимальной полезной работы (электрической работы) элемента: $A = E \cdot n \cdot \Phi$, где E – ЭДС элемента, n – изменение валентности при протекании реакции, Φ – число Фарадея. Поскольку $A = -\Delta G_T^0$, можно рассчитать K_p для реакции по уравнению изотермы для стандартных условий: $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$.

Рассмотрим так называемый *энтропийный метод расчета константы равновесия*.

Пусть требуется рассчитать K_p при температуре T для реакции:



Расчет начинается с поиска необходимых исходных табличных термодинамических данных для участников реакции:

- выписываются значения стандартных энтальпий образования $(\Delta H_{f298}^0)_A$, $(\Delta H_{f298}^0)_B$, $(\Delta H_{f298}^0)_D$, кДж/моль;
- значения стандартных энтропий $(S_{298}^0)_A$, $(S_{298}^0)_B$, $(S_{298}^0)_D$, Дж/(моль·К);
- теплоемкости $(C_p)_A = a + bT + cT^2 + \dots$, $(C_p)_B = a' + b'T + c'T^2 + \dots$, $(C_p)_D = a'' + b''T + c''T^2 + \dots$, Дж/(моль·К);
- если в рассматриваемом температурном интервале участники реакции претерпевают фазовые превращения, выписываются значения $(\lambda_{пл})_A$, $(\lambda_{пл})_B$, $(\lambda_{пл})_D$, кДж/моль и т.д.

По второму следствию из закона Гесса подсчитывается изменение энтальпии реакции в стандартных условиях:

$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{реакц.}} = 3(\Delta H_{f298}^0)_D - (\Delta H_{f298}^0)_A - 2(\Delta H_{f298}^0)_B.$$

Подсчитывается изменение энтропии:

$$(\Delta S_{298}^0)_{\text{реакц.}} = 3(S_{298}^0)_D - (S_{298}^0)_A - 2(S_{298}^0)_B.$$

Полученные значения с использованием закона Кирхгоффа подставляются в уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$(\Delta G_T^0)_{\text{реакц.}} = (\Delta H_T^0)_{\text{реакц.}} - T(\Delta S_T^0)_{\text{реакц.}},$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \cdot \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

Из уравнения изотермы реакции в стандартных условиях $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ получаем: $\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{2,3RT}$. Константа равновесия реакции подсчитана.

При подсчете K_p могут быть использованы так *называемые «приближения Улиха»*.

Первое приближение: $\Delta C_p = 0$, т.е. $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$.

Это приближение, в частности, может быть использовано в тех случаях, когда отсутствуют данные по теплоемкостям участников реакции.

Второе приближение: $\Delta C_p = a = \text{const}$, т.е. подсчет ΔC_p осуществляется по значениям первых членов в степенных рядах для теплоемкостей. В этом случае имеем: $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + a(T - 298) - aT \ln \frac{T}{298}$.

V ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Кинетика — учение о скоростях химических реакций. Термодинамика изучает статику реакций, условия равновесия; она предсказывает наступление равновесия, но совершенно не интересуется временем, в течение которого будет достигнуто это равновесие. Ни в одно из уравнений термодинамики время не входит.

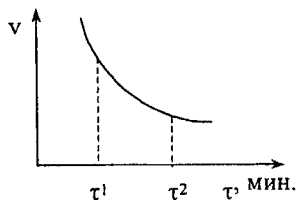
А между тем скорости различных реакций весьма существенно отличаются друг от друга. Три примера: *взрыв* — время протекания реакции составляет тысячные доли секунды; *ржавление железа* — время появления ржавчины исчисляется часами; *превращение древесины в каменный уголь* — продолжительность этого процесса растягивается на миллионы лет.

От скорости реакции зависит производительность аппаратуры.

Количественно скорость химической реакции принято характеризовать изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Концентрации реагирующих веществ со временем убывают, уменьшаются и скорость реакции (см. график). Различают среднюю скорость ($\bar{v}$) в интервале времени $\tau_1 \div \tau_2$ и истинную скорость (v) в момент времени τ :

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}; \quad v = \pm \frac{dc}{d\tau}.$$



Знак «+» ставится в том случае, когда скорость определяется по увеличению концентрации продуктов реакции, «-» — по уменьшению концентрации исходных веществ. Скорость реакции является всегда величиной положительной.

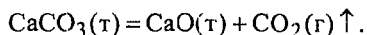
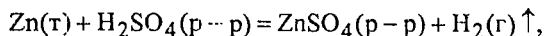
Характер протекания гомогенных (однофазных) реакций отличается от характера протекания гетерогенных (многофазных) реакций.

Газовая реакция: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$,

реакция в растворе: $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$.

Гомогенные реакции протекают сразу во всем объеме реагирующей смеси.

Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз:



Решающее влияние на кинетику гетерогенных реакций оказывает состояние междофазной границы.

1) Скорость гомогенных реакций

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации и температуры.

Рассмотрим гомогенную газовую реакцию.

Чем больше концентрация (больше число частиц в единице объема), тем чаще происходят столкновения молекул, приводящие к химическому взаимодействию. Молекулы газов испытывают десятки миллиардов соударений в секунду. Если бы любое столкновение приводило к протеканию реакции, то все реакции совершались бы мгновенно. А поскольку этого нет, следовательно, к взаимодействию приводит только небольшая часть столкновений, в которых участвуют так называемые активные молекулы, обладающие избытком энергии. Число активных молекул в единице объема пропорционально общей концентрации.

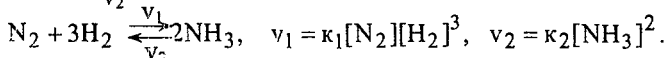
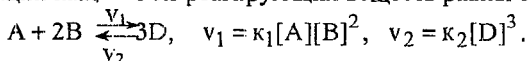
1.1) Закон действующих масс (з.д.м.)

Закон действующих масс справедлив для наиболее простых по кинетике гомогенных реакций: *при постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Закон этот полностью выполняется для реакций с участием идеальных газов или бесконечно разбавленных растворов.

$\text{A} + \text{B} = \text{D}$, $v = k[\text{A}][\text{B}]$, где k – константа скорости реакции, зависящая от природы реагирующих веществ, в квадратных скобках – концентрации участников реакции.

Если положить $[\text{A}] = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ и $[\text{B}] = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, то $v = k$, следовательно, константа скорости численно равна скорости реакции для того случая, когда концентрации каждого из реагирующих веществ равны единице.



« k » не зависит от концентрации в каждый данный момент времени.

1.2) Молекулярность и порядок реакции

С точки зрения числа частиц, участвующих в реакции, последние классифицируются по признаку *молекулярности* или по признаку *порядка*.

Молекулярность реакции определяется по числу молекул, одновременное соударение которых приводит к химическому взаимодействию. Различают одномолекулярные, двухмолекулярные и трехмолекулярные реакции. Одновременное столкновение уже трех молекул маловероятно, поэтому не существует реакций с большей молекулярностью, чем три.

Одномолекулярная реакция: $J_2 \rightleftharpoons 2J$.

$v = k \cdot c$, $v = -\frac{dc}{d\tau}$, $-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c$, где c – концентрация исходного вещества.

Двухмолекулярная реакция: $H_2 + J_2 = 2HJ$, $2HJ = H_2 + J_2$.

$v = k \cdot c_1 \cdot c_2$, $-\frac{dc_1}{d\tau} = k \cdot c_1 \cdot c_2$. Если $c_1 = c_2 = c$, то $-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^2$.

Трехмолекулярная реакция: $2NO + H_2 = N_2O + H_2O$.

$-\frac{dc_1}{d\tau} = k \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3$. Если $c_1 = c_2 = c_3 = c$, то $-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^3$.

Порядок реакции равен сумме показателей степеней у концентраций в уравнении, выражающем зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ.

Казалось бы, все двухмолекулярные реакции являются реакциями второго порядка и наоборот, трехмолекулярные – реакциями третьего порядка.

Реакции обычно идут по стадиям, при этом скорость наиболее медленной стадии и определяет общую скорость реакции. Закон действующих масс справедлив для каждой отдельно взятой стадии, но не для всей реакции в целом.

Реакция $A + 2B = AB_2$ формально трехмолекулярна, но фактически является реакцией второго порядка, т.к. $v = k[A][B]$. Реакция протекает в две стадии: 1) $A + B = AB$, 2) $AB + A = AB_2$; одна из этих стадий является медленной, определяющей суммарную скорость.

Порядок реакции определяет, таким образом, ее истинную молекулярность.

Пример: реакция $HJO_3 + 3H_2SO_3 = HJ + 3H_2SO_4$ протекает в две стадии:

1) медленная $HJO_3 + H_2SO_3 = HJO_2 + H_2SO_4$;

2) быстрая $HJO_2 + 2H_2SO_3 = HJ + 2H_2SO_4$.

Таким образом, реакция между иодноватой и сернистой кислотами является реакцией второго порядка.

1.3) Интегрирование дифференциальных кинетических уравнений

Реакция первого порядка

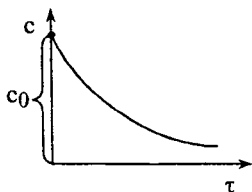
$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c; \quad \int \frac{dc}{c} = -\int k \cdot d\tau, \quad \ln c = -k\tau + B; \quad \text{при } \tau = 0$$

$c = c_0$ (начальной концентрации), $B = \ln c_0$;

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k \cdot \tau \quad \text{или} \quad c = c_0 \cdot e^{-k\tau}.$$

Константа скорости $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}$ имеет размерность обратного времени,

т.е. сек^{-1} , мин^{-1} и т.п.



Из выражения $c = \frac{c_0}{e^{k\tau}}$ следует, что

концентрация c стремится к нулю при стремлении времени τ к бесконечности.

Определим период полураспада $\tau_{1/2}$ – время, в течение которого начальная концентрация уменьшается вдвое: $\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot \tau$, $c = \frac{c_0}{2}$, $\ln 2 = k \cdot \tau_{1/2}$,

$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,6932}{k}$. В выражение для периода полураспада реакции первого порядка начальная концентрация не входит.

Реакция второго порядка.

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^2; \quad -\frac{dc}{c^2} = k \cdot d\tau, \quad -\int \frac{dc}{c^2} = \int k \cdot d\tau, \quad \frac{1}{c} = k\tau + B;$$

$$\text{при } \tau = 0 \quad c = c_0, \quad B = \frac{1}{c_0}, \quad \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot \tau, \quad \frac{c_0 - c}{c_0 \cdot c} = k \cdot \tau.$$

Размерность k [конц. $^{-1}$ · время $^{-1}$].

$$\text{Период полураспада } \tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}.$$

Если начальные концентрации $c_{0,1}$ и $c_{0,2}$ исходных веществ неодинаковы, то, обозначив через x убыль концентрации $x = c_0 - c$, получаем:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(c_{0,1} - x)(c_{0,2} - x), \quad k = \frac{1}{\tau(c_{0,1} - c_{0,2})} \ln \frac{c_{0,2}(c_{0,1} - x)}{c_{0,1}(c_{0,2} - x)}.$$

Реакция третьего порядка.

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^3; \quad -\int \frac{dc}{c^3} = \int k \cdot d\tau, \quad \frac{1}{2c^2} = k\tau + B;$$

$$\text{при } \tau = 0 \quad c = c_0, \quad B = \frac{1}{2c_0^2}, \quad \frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = k \cdot \tau.$$

Размерность k [конц.⁻² · время⁻¹].

$$\text{Период полураспада } \tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot c_0^2}.$$

На практике порядок реакции определяется экспериментально, для чего строят три графика:

$\ln c = f(\tau)$ – первый порядок, $\frac{1}{c} = f(\tau)$ – второй порядок, $\frac{1}{c^2} = f(\tau)$ – третий порядок. Тот из графиков, который даст прямолинейную зависимость, и будет отвечать истинному порядку реакции.

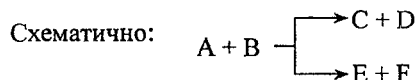
Можно определить порядок реакции и по периоду полураспада. Если $\tau_{1/2}$ не зависит от концентраций, то это реакция – первого порядка; если $\tau_{1/2}$ обратно пропорционален начальной концентрации в первой степени – это реакция 2 порядка; если $\tau_{1/2}$ обратно пропорционален c_0^2 – это реакция 3 порядка.

1.4) Классификация реакций по степени сложности

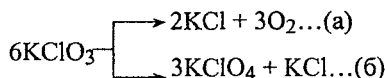
По степени сложности реакции подразделяются на изолированные, параллельные, сопряженные, последовательные (многоступенчатые), обратимые и необратимые.

Изолированные реакции – при их протекании образуются продукты только одного типа.

Параллельные реакции – в ходе них взятые вещества одновременно реагируют в двух или более направлениях (в результате образуются разные продукты).

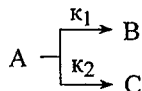


Разложение бертолетовой соли $KClO_3$ при медленном нагреве:



Наблюдаемая скорость реакции (скорость расходования исходного вещества): $v_{\text{набл.}} = v_a + v_b$.

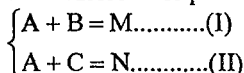
Для параллельной мономолекулярной реакции:



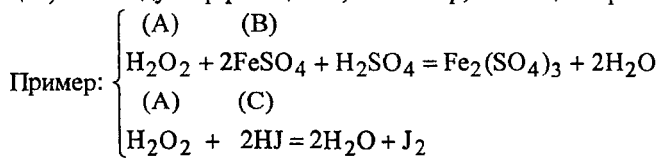
можно написать $\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)$, где x – количество молей A , израсходованных к моменту времени t , « a » – число молей A в начальный момент. После интегрирования:

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a - x)}.$$

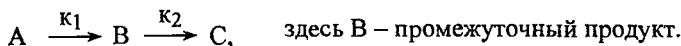
Сопряженные реакции – совместные реакции вида:



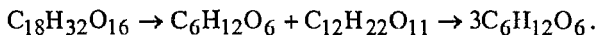
Реакция II протекает лишь совместно с I, т.е. идет при условии, если взяты вещества A , B и C . Реакция II индуцируется реакцией I (химическая индукция): B – индуктор реакции II, A – актор, C – акцептор.



Последовательные (многоступенчатые) реакции:

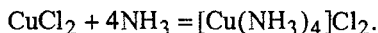
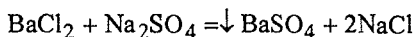


Пример последовательной реакции – гидролиз трисахаридов:

$$+ H_2O \qquad \qquad \qquad + H_2O$$


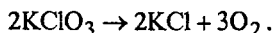
Обратимые и необратимые реакции. Подавляющее большинство химических реакций являются обратимыми, т.е. могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. Наблюдаемая скорость обратимой реакции $v_{\text{набл.}} = v_1 - v_2$.

Существуют реакции, в которых доминирует процесс, идущий в одном направлении, поскольку продукты реакции быстро удаляются из системы: выпадение осадка, выделение газа, образование устойчивого комплексного иона, например:



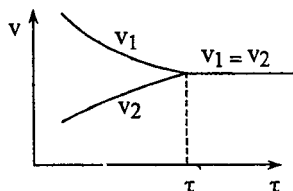
В какой-то мере эти реакции все же обратимы, их можно считать лишь *практически необратимыми*, т.к. BaSO_4 в какой-то степени все же растворим, а $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ не абсолютно устойчив.

Для *совершенно необратимых* реакций скорости прямого и обратного процессов несоизмеримы: $\overline{\kappa_1} \gg \overline{\kappa_2}$, т.е. они протекают в одном направлении. Пример такой реакции:



Имеем обратимую реакцию: $\text{A} + \text{B} \xrightleftharpoons[v_2]{v_1} \text{C} + \text{D}.$

Со временем скорость прямой реакции уменьшается, обратной – растет (см. рис.). Когда скорости сравниваются, в системе устанавливается так называемое *подвижное равновесие*: обе реакции идут, а видимых изменений в системе нет.



$$v_1 = \kappa_1 [\text{A}][\text{B}] = -\frac{dc_{\text{A}}}{d\tau};$$

$$v_2 = \kappa_2 [\text{C}][\text{D}] = +\frac{dc_{\text{D}}}{d\tau}.$$

При τ' $v_1 = v_2$:

$$\kappa_1 [\text{A}][\text{B}] = \kappa_2 [\text{C}][\text{D}]$$

$$\frac{\kappa_1}{\kappa_2} = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} = K_c; \quad K_c = \frac{\kappa_1}{\kappa_2}.$$

При неизменных условиях химическое равновесие может сохраняться сколь угодно долго.

1.5) Зависимость скорости реакции от температуры.

Энергия активации

Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа, *повышение температуры на каждые 10° увеличивает скорость реакции в 2-4 раза.*

$$\frac{v_{t+10}}{v_t} = \frac{\kappa_{t+10}}{\kappa_t} = \gamma \quad (\text{температурный коэффициент скорости реакции})$$

$$\frac{v_{t+\Delta t}}{v_t} = \frac{\kappa_{t+\Delta t}}{\kappa_t} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}.$$

Предположим, что $\gamma = 2$, тогда при $\Delta t = 100^\circ$ $v_{t+\Delta t} = v_t \cdot 2^{10} = 1024v_t$; а при $\gamma = 3$, $v_{t+\Delta t} = v_t \cdot 3^{10} = 50049v_t$.

Увеличение скорости реакции нельзя объяснить увеличением скоростей движения молекул и учащением вследствие этого столкновений. Согласно молекулярно-кинетической теории газов, скорость движения молекул пропорциональна $\sqrt{T}$, следовательно, при нагреве на 100° скорости движения молекул возрастут $\sim$ на 20% $\left(\frac{\sqrt{373}}{\sqrt{273}} = 1,2\right)$, а скорость реакции – в *десятки тысяч раз (!)*.

С ростом температуры происходит перераспределение энергии между молекулами таким образом, что резко возрастает число активных молекул, обладающих некоторым избытком энергии (*энергией активации*). Соударения активных молекул становятся результативными в смысле химического превращения. Большая часть поступающей в систему энергии (тепловой, лучистой, электрической) тратится на ослабление внутримолекулярных связей, что и делает эти молекулы активными.

С. Аррениус установил опытным путем: $\ln k = \frac{A}{T} + B$, где k – константа скорости реакции, а A и B – индивидуальные постоянные, характерные для данной реакции. Каков физический смысл постоянных A и B ?

$$\text{Уравнение изобары } \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} = -\frac{d \ln \frac{\kappa_1}{\kappa_2}}{dT}.$$

$\frac{d \ln \kappa_1}{dT} - \frac{d \ln \kappa_2}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}$. Здесь $\Delta H^\circ = q_p = -\bar{Q}_p = E_1 - E_2$, т.е. представлена как разность двух энергетических величин, относящихся к прямой и обратной реакциям.

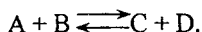
$$\frac{d \ln \kappa_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C; \quad \frac{d \ln \kappa_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C.$$

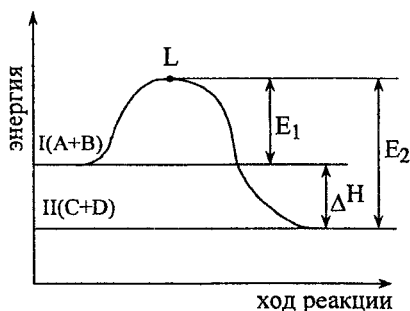
Допущения, сделанные Аррениусом: $\Delta H^\circ = \text{const}$, $E_1 \neq f(T)$, $E_2 \neq f(T)$, $C = 0$.

$$\frac{d \ln \kappa_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2}, \quad \int d \ln \kappa_1 = \int \frac{E_1}{RT^2} dT, \quad \ln \kappa_1 = -\frac{E_1}{RT} + B_1, \quad \ln \kappa_2 = -\frac{E_2}{RT} + B_2.$$

Здесь E_1 и E_2 – энергии активации прямой и обратной реакций. Ранее имели: $\ln k = \frac{A}{T} + B$, следовательно $A = -\frac{E}{R}$ и $E = -AR$.

Каков физический смысл энергии активации? Рассмотрим график изменения энергии в процессе протекания *экзотермической* реакции:



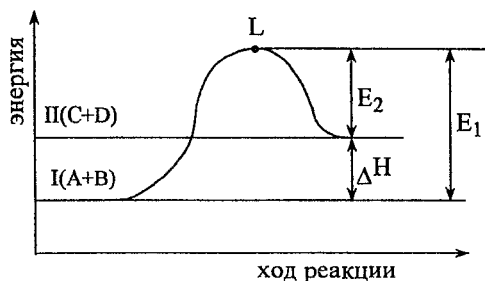


Координата «ход реакции»: откладывается любая переменная, позволяющая судить о глубине протекания реакции: изменение окраски, увеличение объема выделяющегося газа (для реакций, идущих с газовыделением) и т.д.

Уровень L отвечает тому наименьшему запасу энергии у

молекул, который необходим для их результирующего столкновения. Разность уровней L и I – это энергия активация прямой реакции, L и II – обратной. По пути из исходного состояния в конечное система должна перейти через некоторый энергетический барьер. И только активные молекулы (с избытком энергии) могут преодолеть этот барьер и вступить во взаимодействие.

Для *эндотермической* реакции: $A + B \rightleftharpoons C + D$.



Проведем некоторые преобразования:

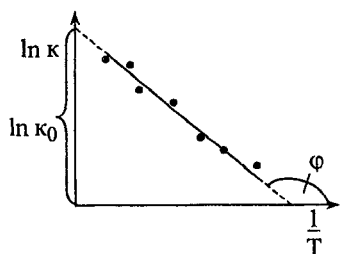
$$\ln k = -\frac{E}{RT} + B, \quad k = e^{-\frac{E}{RT} + B} = e^B \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad e^B = k_0, \quad k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}, \quad \text{эмпирическое уравнение Аррениуса (см. ранее):}$$

$$\ln k = B + \frac{A}{T}.$$

Графический расчет энергии активации.

Оба вышенаписанных уравнения (и аналитическое, и эмпирическое) представляют собой уравнения прямой линии в координатах $\ln k - \frac{1}{T}$.



По опытным данным строят график зависимости $\ln k$ от обратной температуры: • – экспериментальные точки. Если закон, выраженный уравнением Аррениуса, выполняется, то на графике должна получиться прямая линия. Тангенс угла, образуемого осью абсцисс и прямой линией $\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E}{R}$.

k_0 – экстраполяционное значение константы скорости, отвечает тому предельному (гипотетическому) случаю, когда все молекулы активны, т.е. *реакционноспособны*; k_0 – это вторая константа (B) из эмпирического уравнения Аррениуса.

Аналитический расчет энергии активации.

Полагая, что в небольшом температурном интервале $T_1 + T_2$ энергия активации постоянна, можем написать:

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1}, \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2}, \quad \ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{2,303R \lg \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}.$$

Энергия активации зависит от температуры.

Избыточная энергия E для N_A молекул: $E = N_A (E_a - E_c)$, где E_a – энергия активной молекулы, а E_c – средняя энергия молекулы. Как известно, E_c есть функция температуры, и уже по одному этому $E = f(T)$.

Чем меньше энергия активации (E), тем легче идет реакция, тем больше скорость реакции при данной температуре. Чем больше E , тем выше температура, необходимая для протекания реакции.

Реакции, для которых $E = 15 \div 30 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, протекают при обыкновенных условиях. С меньшим E протекают практически мгновенно. При значениях $E = 50 \div 100 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ для протекания реакции требуется температура около 700°C .

1.6) Принцип А. Ле-Шателье (принцип подвижного равновесия)

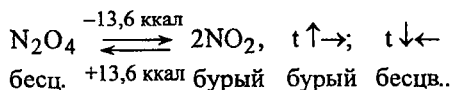
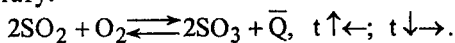
При неизменных условиях химическое равновесие в системе может сохраняться сколь угодно долго. В случае же изменения условий (концентрации, температуры, давления) одна из противоположно направленных реакций

может ускориться больше, чем другая, и равновесие сместится в ее сторону. *Через некоторое время установится новое состояние равновесия, отвечающее новым условиям.*

Принцип Ле-Шателье гласит: *если на систему, находящуюся в истинном химическом равновесии, оказывают воздействие извне путем изменения какого-либо из условий, определяющих положение равновесия, то оно смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет эффект произведенного воздействия.*

а) Влияние температуры

Повышение температуры смещает равновесие в сторону процесса, идущего с поглощением тепла; понижение температуры приводит к противоположному результату:



б) Влияние давления



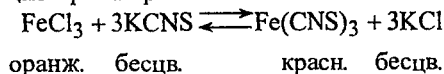
Рост давления смещает равновесие в сторону меньшего числа молей, т.е. в сторону падения давления. Уменьшение давления смещает равновесие в сторону увеличения числа молей.

$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$, на реакцию, идущую без изменения числа молей, давление не влияет.

в) Влияние концентрации

$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$. При увеличении концентрации SO_2 или O_2 равновесие смещается в сторону реакции, потребляющей эти вещества, т.е. вправо. При увеличении концентрации SO_3 равновесие смещается влево.

Реакция, идущая в растворе:



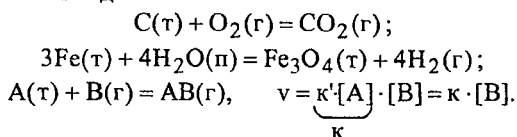
$$K_c = \frac{[\text{KCl}]^3 \cdot [\text{Fe}(\text{CNS})_3]}{[\text{FeCl}_3] \cdot [\text{KCNS}]^3}.$$

Добавление FeCl_3 или KCNS усиливает красную окраску, введение KCl окраску ослабляет. KCl или KCNS вызывают более значительный сдвиг положения равновесия, нежели $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ или FeCl_3 .

2) Скорость гетерогенных реакций

Гетерогенными называются процессы, происходящие на поверхности раздела соприкасающихся фаз. Сюда относятся такие процессы, как горение

топлива, окисление металлов кислородом воздуха, растворение газов и твердых тел в жидкостях и т.д.



Скорость гетерогенных процессов зависит от размеров и состояния поверхности раздела фаз.

Гетерогенные процессы многостадийны. Кроме основного процесса, протекающего на поверхности раздела фаз, обязательны стадии подвода к этой поверхности исходных веществ и отвода от нее продуктов реакции. Эти стадии протекают последовательно, поэтому скорость суммарного процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии.

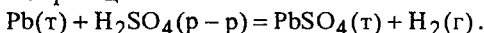
Если определяющей стадией является химическая реакция на поверхности раздела фаз, то гетерогенный процесс описывается законами химической кинетики (*протекает в кинетической области*).

Если, как это чаще бывает, наиболее медленно совершается подвод и отвод соответствующих веществ, то гетерогенный процесс описывается законами диффузии (*протекает в диффузионной области*).

Температура сильнее влияет на скорость химической реакции, нежели на коэффициент диффузии. Так, повышение температуры на каждые 10° увеличивает коэффициент диффузии для жидких и газовых сред на 20%, тогда как скорость химической реакции увеличивается в 2÷4 раза.

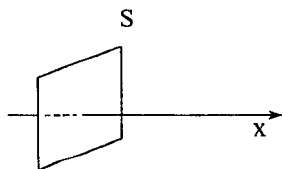
При низких температурах гетерогенные процессы протекают в кинетической области, при высоких температурах – в диффузионной.

Если образующиеся при протекании продукты малорастворимы, то, оставаясь на поверхности реагирующего вещества, они препятствуют контакту реагентов, и скорость реакции сильно снижается:



Диффузия оказывает большое влияние на протекание гетерогенных процессов.

Рассмотрим первый закон диффузии:



масса вещества dm , переносимого путем диффузии в направлении x через перпендикулярную этому направлению площадку, пропорциональна коэффициенту диффузии D , площади S , времени dt и градиенту концентрации $\frac{dc}{dx}$ вдоль выбранного направления, т.е.

$$dm = -DS \frac{dc}{dx} d\tau.$$

$$\text{Скорость диффузии } \omega_d = \frac{dm}{d\tau} = -DS \frac{dc}{dx}.$$

Знак «-» указывает на то, что процесс диффузии направлен в сторону понижения концентрации.

$D = B \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$, где E – энергия активации диффузионного процесса ($5 \div 20 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$). В то же время энергия активации процессов, протекающих в кинетической области, составляет $50 \div 200 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Второй закон диффузии выражает зависимость изменения концентрации в объеме одной из соприкасающихся фаз от времени:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Если диффузия *стационарна*, то концентрация меняется только с расстоянием (x), а от времени не зависит: $\frac{\partial c}{\partial \tau} = 0$, следовательно,

$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{dc}{dx} = \alpha = \text{const}$; $D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$, а значит, первая производная есть величина постоянная.

$c = c_0 + \alpha x$, где $c = c_0$, когда $x = 0$.

При стационарной диффузии концентрация изменяется вдоль направления диффузии *линейно*, градиент концентрации $\alpha = \frac{dc}{dx}$.

При $x = \delta$ $c = c_0 + \alpha \delta$, $\alpha = \frac{dc}{dx} = \frac{c - c_0}{\delta}$, где δ – толщина диффузионного слоя (*эффективный путь диффузии*).

Уравнение стационарной диффузии:

$$\omega_d = \frac{dm}{d\tau} = DS \frac{c_0 - c}{\delta} = \beta(c_0 - c),$$

где β – коэффициент массопередачи $\left(\frac{DS}{\delta} \right)$.

Рассмотрим гетерогенную химическую реакцию первого порядка, протекающую стационарно: $A(r) \rightleftharpoons B(r) + F(r)$. Предположим, что можно выделить лишь две последовательные стадии: транспорт реагентов к поверхности путем диффузии и собственно химическую реакцию. Отвод продуктов реакции происходит очень быстро.

Скорости диффузии и химической реакции одинаковы, нет накопления исходных веществ или продуктов реакции: $k \cdot c = \beta(c_0 - c)$, где c – концен-

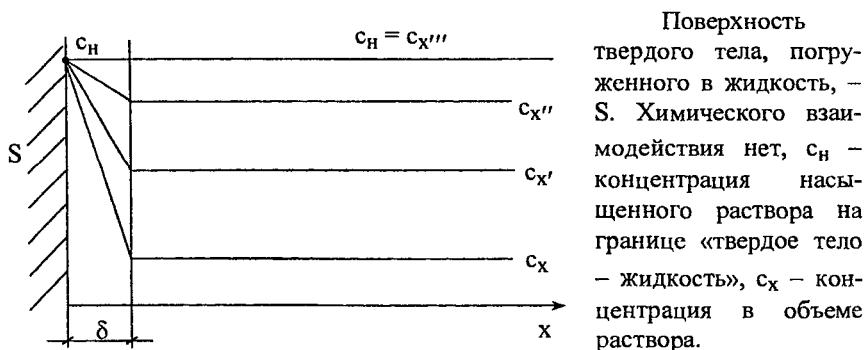
трация на поверхности раздела фаз. $c = \frac{\beta \cdot c_0}{\kappa + \beta} = \frac{\beta}{\kappa + \beta} \cdot c_0$; ω – скорость процесса равна $\omega = \kappa \cdot \frac{\beta}{\kappa + \beta} \cdot c_0 = \frac{c_0}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\kappa}}$.

$\frac{1}{\beta}$ – диффузионное «сопротивление» системы,

$\frac{1}{\kappa}$ – химическое «сопротивление».

Если $\kappa \gg \beta$, то $\omega = \beta \cdot c_0$, т.е. скорость процесса контролируется диффузией. При $\beta \gg \kappa$ процесс протекает в кинетической области: $\omega = \kappa \cdot c_0$.

2.1) Скорость растворения твердого тела в жидкости



Скорость растворения значительно больше скорости диффузионного переноса вещества в объем раствора, δ – толщина диффузионного слоя. Обычно δ составляет $10^{-2} \div 10^{-3}$ см.

Количество вещества, растворяющегося в единицу времени, – L , т.е. фактически скорость процесса $L = \kappa(c_n - c_x) \cdot S$, где κ – константа скорости процесса, $\kappa = \frac{D}{\delta}$. Поскольку $\beta = \frac{D \cdot S}{\delta}$, приходим к уравнению стационарной диффузии:

$$L = \beta(c_n - c_x).$$

Для повышения скорости растворения необходимо увеличить S , т.е. раздробить твердое вещество, и перемешивать раствор, что способствует уменьшению δ .

3) Гомогенный и гетерогенный катализ

Катализ – изменение скорости реакции под действием некоторых веществ – катализаторов.

Различают положительный катализ (или просто катализ), увеличивающий скорость реакции, и антикатализ, при котором скорость реакции замедляется. Антикатализаторы – **ингибиторы** расходуются при протекании реакции, тогда как катализаторы практически не расходуются.

Различают также **автокатализ**, когда реакция ускоряется собственными продуктами, например: $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$. Порошкообразное железо, поглощая большое количество водорода, оказывает каталитическое воздействие на реакцию.

Катализаторы не оказывают влияния на величину ΔG реакции, а, следовательно, и на К_р. Катализатор лишь ускоряет наступление равновесия реакции, но не смещает его. В присутствии катализатора нельзя увеличить выход продуктов реакции. Выход останется тем же, что и без катализатора, но **достигнут он будет значительно быстрее**.

Для катализаторов характерна **избирательность** действия. Проиллюстрируем это на реакциях с участием этилового спирта с использованием различных катализаторов:

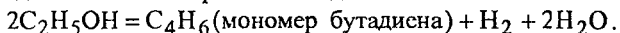
а) порошок Al_2O_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4$ (этилен) + H_2O ;

б) порошок *Си или Ag*: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ (ацетальдегид) + H_2 ;

в) Cr_2O_3 : $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (этилацетат) + 2H_2 ;

г) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (диэтиловый эфир) + H_2O ;

д) оксидный катализатор С.В. Лебедева:



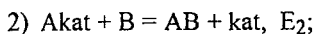
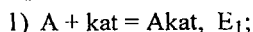
Различают гомогенный и гетерогенный катализ.

В первом случае реагирующие вещества и катализатор составляют одну фазу, например: $\text{A}(\text{r}) + \text{B}(\text{r}) + \text{kat}(\text{r})$, во втором случае реагенты и катализатор находятся в разных фазах: $\text{A}(\text{r}) + \text{B}(\text{r}) + \text{kat}(\text{t})$.

В гомогенном катализе скорость реакции прямо пропорциональна количеству катализатора, в гетерогенном катализе основное значение имеет не количество катализатора, а состояние его поверхности.

Механизм гомогенного катализа может быть объяснен образованием промежуточных нестойких соединений, при этом реакции идут **с меньшей энергией активации**, а значит – быстрее. Например, реакция $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$ идет с небольшой скоростью, энергия активации равна E .

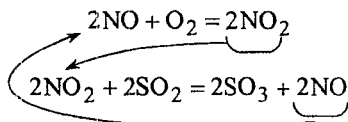
При введении катализатора процесс идет в две стадии:



При этом $E_1 \ll E$ и $E_2 \ll E$. Основная причина ускоряющего действия катализатора – уменьшение энергии активации.

Для реакции разложения аммиака $\text{NH}_3 = \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$ энергия активации около 300 кДж/моль, а в присутствии катализатора ~ 160 кДж/моль.

Медленно протекающую реакцию: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ можно значительно ускорить добавкой катализатора NO. Опытным путем доказано наличие следующих стадий:

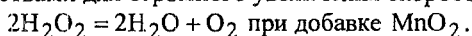


При гетерогенном катализе катализатор чаще всего находится в твердой фазе, тогда как реагирующие вещества – газы или жидкости.

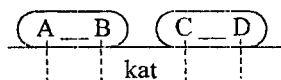
Твердые катализаторы – оксиды, сульфиды, металлы и соли.

При гетерогенном катализе необходимо учитывать состояние поверхности катализатора, его адсорбционную способность, пространственное соотношение между активными центрами на поверхности катализатора и структурами катализируемых молекул и т.д.

Иногда достаточно простого контакта между порошкообразным катализатором и веществами для огромного увеличения скорости реакции:



Всеобъемлющей теории гетерогенного катализа нет. Рассмотрим некоторые предложенные механизмы каталитических процессов. Предположим, что на поверхности катализатора идет реакция: $\text{AB} + \text{CD} = \text{AC} + \text{BD}$, при этом молекулы AB (или AB и CD) адсорбируются поверхностью катализатора, возникают химические связи $\text{kat} \dots \text{A}$ и $\text{kat} \dots \text{B}$, что приводит к ослаблению связи A – B, т.е. молекулы AB активизируются.



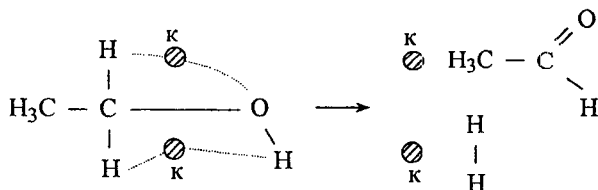
Возможно также возникновение связей $\text{kat} \dots \text{C}$ и $\text{kat} \dots \text{D}$. В конечном итоге переход молекул AB и CD в возбужденное состояние снижает энергию активации.

Твердые катализаторы могут «отравляться», т.е. терять свою активность под воздействием каталитических ядов – соединений мышьяка, фосфора, цианидов, сероводорода, ацетилен, кислорода и др. Поскольку большие массы катализатора отравляются малыми количествами ядов, это говорит в пользу того, что работает не весь катализатор, ускоряя реакцию, а лишь его **активные центры**.

Согласно **теории мультиплетов**, существуют определенные закономерности, связывающие расстояния между атомами в превращаемой молекуле с расстоянием между активными центрами катализатора и их геометрическим расположением.

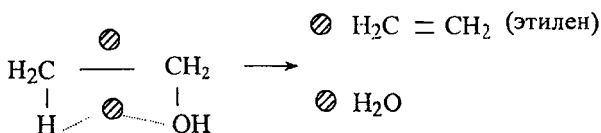
Мультиплет – активный центр на поверхности катализатора, состоящий из нескольких атомов или ионов (2, 3, 4, 6) кристаллической решетки, имеющий правильную конфигурацию, зависящую от строения всей кристаллической решетки катализатора.

Например, для протекания реакции дегидрирования спирта (см. выше) молекула C_2H_5OH должна определенным образом расположиться относительно двух активных центров:



При таком расположении возникают химические связи между атомами, закрепившимися относительно одного активного центра, что приводит к разрыву связей, имевшихся в молекуле. Для реакций дегидрирования, как показывает опыт, пригодны в качестве катализаторов лишь те металлы, на поверхности которых атомы расположены в виде сетки из квадратов или равносторонних треугольников, при этом расстояния между атомами должны лежать в пределах $2,47 \pm 2,8 \text{ \AA}$.

Если расстояние между атомами катализатора в дублете будет иным, то возможно иное расположение молекулы спирта на поверхности катализатора и, соответственно, иной ход реакции:



Сложные реакции требуют наложения молекул на 4 или 6 активных центров, но и в этом случае активные центры сохраняют на поверхности катализатора правильное геометрическое расположение.

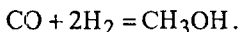
Отрицательный катализ вызывается антикатализаторами – **ингибиторами**, которые часто расходуются при протекании процесса. Действие ингибиторов объясняется тем, что они связывают положительные катализаторы (мешая положительному катализу), либо вызывают обрыв цепей в цепных реакциях, либо адсорбируются на поверхности, где идет химический процесс, затрудняя контакт реагентов.

С помощью ингибиторов защищают металл от коррозии в жидких средах и в атмосфере, тормозят окислительные процессы в минеральных смазочных маслах и жидком топливе, а также в пищевых жирах и т.д.

Тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$ – ингибитор, тормозящий сгорание бензина в цилиндрах двигателей. Как известно, без принятия специальных мер возможна **детонация** при сгорании бензина, т.е. развитие взрывной реакции.

Примерно 80% всех химических производственных процессов основано на катализе. Это в основном высокотоннажные производства: производство аммиака (катализатор – Fe на асбесте, угле или Al_2O_3), производство серной кислоты (катализатор – Pt или Pd на SiO_2 или Al_2O_3), производство азотной кислоты, переработка нефтепродуктов – крекинг (катализаторы – Cr_2O_3 и алюмосиликаты), переработка нефтяных и природных газов, производство полимерных материалов и т.п.

Синтез метилового спирта из H_2 и CO:



Далее окисляют CH_3OH на медном катализаторе: $CH_3OH = HCOH + H_2$, получая формальдегид, идущий на производство пластмасс.

С помощью катализаторов получают моторное топливо из каменного угля.

VI РАСТВОРЫ

Раствор – *гомогенная система, в которой одно вещество равномерно распределено в среде другого вещества (или других веществ)*. Понятие «раствор» может относиться к любому агрегатному состоянию: смесь газов, жидкие растворы, твердые растворы (смешанные кристаллы).

Раствор – *гомогенная система, состоящая из двух (или более) индивидуальных веществ – компонентов*.

Если один из компонентов раствора – жидкий, а другой – твердый или газообразный, то жидкий компонент – это **растворитель**, а твердый (или газ) – **растворенное вещество**. Раствор газа в газе или жидкости в жидкости называют **смесями**.

Разбавленные растворы: содержание одного компонента мало по сравнению с содержанием другого (растворителя).

Концентрированные растворы: в них относительные количества растворенного вещества и растворителя одного порядка.

Насыщенный раствор: взятое вещество в нем при заданной температуре более не растворяется даже при продолжительном взбалтывании.

«Насыщенный» и «концентрированный» – не тождественные понятия. При 20° С можно приготовить 20%-ный раствор KNO_3 – довольно концен-

трированный, но еще не насыщенный. Концентрация насыщенного раствора при 20° С составляет 31,5%. С другой стороны, насыщенный раствор CaSO_4 при 20° С имеет концентрацию 0,21%, являясь таким образом весьма разбавленным раствором.

Концентрация насыщенного раствора – это мера растворимости вещества при данных условиях.

Пересыщенный раствор: содержание растворенного вещества в нем значительно превышает предел насыщения.

1) Способы выражения концентрации растворов

Концентрация раствора – количественное выражение его состава, т.е. содержание образующих раствор компонентов.

– **Молярные доли (дроби)** показывают, какую долю составляет число молей данного компонента от общего числа молей всех компонентов раствора.

Имеем раствор, состоящий из компонентов А, В и С, молекулярные массы M_A, M_B, M_C , а массы компонентов соответственно m_A, m_B, m_C .

Число молей компонентов – n_A, n_B, n_C , где $n_A = \frac{m_A}{M_A}$. Тогда молярная до-

ля (дробь) компонента А составит $N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C}$, В – N_B , С – N_C . В

общем виде $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$. Сумма $N_A + N_B + N_C = 1$, т.е. $\sum N_i = 1$.

– **Процентное выражение концентрации:**

$$C (\%) = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100.$$

Здесь m_1 – масса растворенного вещества, m_2 – масса раствора.

В 100 г 5%-ного раствора сахара в воде содержится 5 г сахара ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) и 95 г воды.

– **Концентрация, выражаемая через плотность раствора.**

С помощью приборов – пикнометра, ареометра и др. замеряется плотность раствора, после чего по таблицам находится значение концентрации (используется для двухкомпонентных растворов). Возможна градуировка поплавка, погружаемого в раствор, сразу в единицах концентрации: лактометр для определения процента жира в молоке, спиртометр – для контроля алкогольной продукции и т.д.

– **Молярная концентрация** (C_M) показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m_1}{M_1 V} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right].$$

Здесь M_1 – молекулярная масса растворенного вещества, а V – объем раствора.

– **Моляльная концентрация** (C_m) показывает, сколько молей растворенного вещества приходится на 1000 г растворителя:

$$C_m = \frac{m_1 \cdot 1000}{M_1 \cdot m_2} \left[\frac{\text{моль}}{1000 \text{ г р-ля}} \right].$$

здесь m_2 – масса растворителя.

– **Нормальная концентрация** (C_n) показывает, сколько грамм-эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора:

$$C_n = \frac{m_1}{\Xi_1 V} \left[\frac{\text{г-экв}}{\text{л}} \right].$$

Здесь Ξ_1 – эквивалентная масса растворенного вещества.

– **Титр** – это число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора. Например $T_{\text{KOH}} = 0,0056 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$ означает, что в 1 мл раствора едкого кали содержится 0,0056 г KOH.

2) Физические и химические процессы при растворении

Растворам присущи признаки как химического соединения, так и механической смеси.

Однородность раствора, выделение или поглощение теплоты при растворении, а также изменение объема позволяют считать раствор **химическим соединением** растворителя и растворенного вещества.

Изменение состава раствора в очень широких пределах, а также возможность обнаружения в свойствах раствора свойств отдельных составляющих его компонентов делает возможным отнесение раствора **к механической смеси**.

Растворы занимают промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями.

Физическая теория растворов (Я.-Г. Вант-Гофф) рассматривает растворитель как некоторую индифферентную среду, в которой равномерно размешиваются молекулы растворенного вещества по всему объему раствора. Межмолекулярное взаимодействие как между частицами растворенного вещества, так и между ними и молекулами растворителя, отсутствуют. **Растворы рассматриваются как молекулярные смеси.** Физическая теория растворов оправдывается в случае разбавленных растворов неэлектролитов.

Согласно химической теории растворов (Д.И. Менделеев), растворитель дает с растворенным веществом определенные химические соединения – **сольваты (гидраты** – в водных растворах). Молекулы этих сольватов (гид-

ратов) образуют с растворителем молекулярную смесь. Химическое соединение «растворитель – растворенное вещество» может диссоциировать.

Итак, растворение сопровождается выделением или поглощением теплоты, а также сокращением (реже – увеличением) объема. Все это указывает на возникновение химической связи между молекулами или ионами растворенного вещества и растворителем. Причина возникновения сольватов (гидратов) – проявление донорно-акцепторных (координационных) и водородных связей, иногда взаимодействие различных полярных молекул. Вокруг ионов упорядоченно располагаются молекулы растворителя, образуя *сольватные слои, или оболочки*: ион водорода образует ион гидроксония $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ (или H_3O^+), ион меди – $\text{Cu}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и т.п.

Сольваты – менее прочны, нежели обычные химические соединения, они легко разрушаются даже при небольшом повышении температуры растворов.

Тепловой эффект растворения $\bar{Q}$ – теплота образования раствора из чистых компонентов. Рассмотрим растворение твердого кристаллического вещества, например NaCl , в воде. Вокруг ионов Na^+ и Cl^- образуются гидратные оболочки, это экзотермический процесс: $\bar{Q}_1$ – энергия сольватации (гидратации). При этом разрушается кристаллическая решетка, на что затрачивается энергия $\bar{Q}_2$. Сольватированные ионы диффундируют вглубь раствора, что сопровождается затратой энергии $\bar{Q}_3$. Суммарный тепловой эффект $\bar{Q} = \bar{Q}_1 + (-\bar{Q}_2) + (-\bar{Q}_3)$. Энергия $\bar{Q}_3$ обычно очень мала, и ею можно пренебречь. Таким образом, если теплота сольватации больше энергии решетки $|\bar{Q}_1| > |\bar{Q}_2|$, то при растворении теплота выделяется. Если же $|\bar{Q}_1| < |\bar{Q}_2|$, теплота поглощается.

Количество теплоты, поглощаемой (или выделяемой) при растворении одного моля вещества, называют теплотой растворения этого вещества.

3) Растворимость твердых веществ в жидкостях, жидкостей в жидкостях и газов в жидкостях

3.1) Растворимость твердых веществ в жидкостях

Растворимость твердых веществ в жидкостях зависит от природы твердых тел, природы растворителя и температуры. С повышением температуры растворимость, как правило, увеличивается, поскольку для большого числа твердых веществ (в частности, солей) теплоты растворения имеют отрицательные значения (при термохимическом правиле знаков). Следовательно, в соответствии с принципом Ле-Шателье, при повышении температуры за счет

некоторого растворения вещества система будет компенсировать это повышение температуры.

Для NaCl повышение температуры от 0° до 100° С увеличивает растворимость лишь на 11,5%, тогда как для NaNO₃ в том же температурном интервале растворимость увеличивается в 19 раз. Для Ca(OH)₂ наблюдается падение на 42%, что связано с изменением состава растворенного вещества.

Для идеальных растворов справедливо уравнение Шредера:

$$\left(\frac{\partial \ln N_1}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{раств.}}}{RT^2},$$

где N_1 – растворимость твердого вещества, $\Delta \bar{H}_{\text{раств.}}$ – энтальпия растворения 1 моля твердого вещества в (почти) насыщенном растворе.

Растворение твердого вещества в растворе можно гипотетически представить протекающим в две стадии: а) плавление твердого вещества, б) смешение жидкого вещества с идеальным раствором. Энтальпия смешения в случае идеального раствора равна нулю, следовательно, $\Delta \bar{H}_{\text{раств.}} = \Delta \bar{H}_{\text{пл.}}$.

Таким образом $\left(\frac{\partial \ln N_1}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{пл.}}}{RT^2}$. Поскольку $\Delta \bar{H}_{\text{пл.}} > 0$, то $\left(\frac{\partial \ln N_1}{\partial T} \right)_P > 0$.

Идеальная растворимость твердого вещества увеличивается с повышением температуры. Однако системы с идеальной растворимостью немногочисленны.

Давление мало влияет на растворимость твердых тел в жидкостях.

При понижении температуры раствора происходит выпадение растворенного вещества в осадок, *идет процесс кристаллизации*. Однако при осторожном и медленном охлаждении насыщенного раствора некоторых веществ (Na₂SO₄, Na₂S₂O₃, CH₃COONa и др.) избыток растворенного вещества не выделяется, получается *пересыщенный раствор*, т.е. раствор, содержащий значительно больше растворенного вещества, чем это соответствует его растворимости при данной температуре.

При внесении в пересыщенный раствор кристаллика соли быстро выделяется весь избыток растворенного вещества.

3.2) Растворимость жидкостей в жидкостях

Растворимость жидкостей в жидкостях обычно увеличивается с повышением температуры и почти не зависит от давления. Лишь при очень высоких давлениях (тысячи атмосфер) растворимость заметно возрастает.

Существует *неограниченная растворимость* – жидкости смешиваются друг с другом в любых пропорциях (например, спирт и вода) и *растворимость до известного предела* (например, вода и эфир), когда имеет место *расслаивание*: образуются два слоя – *верхний*, представляющий собой на-

сыщенный раствор воды в эфире, и *нижний* – эфира в воде. Расслаивание уменьшается с ростом температуры, и при некоторой температуре (*критической*) исчезает. Так, например, для анилина $C_6H_5NH_2$ и воды критической является температура $168^\circ C$, выше которой эти компоненты взаимно растворяются в любых соотношениях.

Качественная закономерность гласит: «*полярное обычно растворимо в полярном, неполярное – в неполярном*». Это означает, что вода – хороший растворитель для полярных жидкостей – спиртов, органических кислот и для большинства веществ с ионной связью.

3.3) Растворимость газов в жидкостях. Закон В. Генри.

Закон Д. Дальтона

В отличие от твердых веществ и *жидкостей растворимость газов с повышением температуры уменьшается*. При кипячении жидкости происходит почти полное удаление из нее растворенных газов. Растворимость газа в жидкости зависит от давления, под которым он находится над жидкостью.

Согласно закону Вильяма Генри, *растворимость газа, выраженная в весовых единицах, при постоянной температуре пропорциональна давлению газа над раствором*.

Скорость перехода газа в раствор $v \downarrow = k_1 p$, где k_1 – константа скорости процесса растворения, а p – давление газа над раствором.

Скорость испарения газа $v \uparrow = k_2 c$, где k_2 – константа скорости процесса испарения, а c – концентрация. При достижении равновесия $v \downarrow = v \uparrow$, и, следовательно $\frac{c}{p} = \frac{k_1}{k_2} = \Gamma$. Здесь Γ – константа Генри.

Закон Генри обычно записывают как $c = \Gamma \cdot p$.

Закону Генри строго подчиняются те газы, растворимость которых невелика и которые не вступают в химическое взаимодействие с растворителем, т.е. мы имеем дело с *идеальным раствором*, в котором молекулы растворенного вещества разделены друг от друга большим числом молекул растворителя.

Поскольку в *разбавленном растворе* все выражения для концентрации пропорциональны друг другу, то закон Генри справедлив при любом способе выражения концентрации.

Если записать закон Генри как $p = c \frac{1}{\Gamma}$, мы получим зависимость парциального давления растворенного вещества от его концентрации в растворе.

Для некоторых газов справедлив *закон Сивертса* $c = \Gamma \cdot p^n$, где « n » уменьшается с ростом температуры.

Пример, иллюстрирующий закон Генри: в 100 мл воды при температуре 0°C и давлении 1 атм растворяется 0,335 г CO_2 , а при увеличении давления вдвое – 0,67 г.

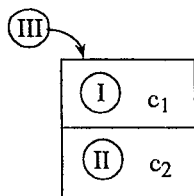
Поскольку пропорционально давлению увеличивается и плотность газа, то, следовательно, 0,67 г при давлении 2 атм занимают такой же объем, как 0,335 г при давлении 1 атм. Отсюда вытекает, что *объем газа, растворяющегося в данном объеме жидкости, не зависит от давления*. Поэтому растворимость газа обычно выражают не в граммах, а в миллилитрах, указывая объем газа, растворяющегося при данной температуре в 100 мл растворителя.

Закон Дюжона Дальтона: *в случае растворения смеси газов в жидкости каждый из них растворяется пропорционально своему парциальному давлению.*

Пример: в 100 мл воды при 20°C и $p = 760$ мм Hg растворяется 3,1 мл кислорода, а при растворении воздуха – 0,62 мл кислорода, т.к. парциальное давление кислорода в воздухе составляет 0,2 атм.

Закон Дальтона – это практически следствие из закона Генри.

3.4) Закон распределения и коэффициент распределения



В систему из двух несмешивающихся жидкостей I и II введено вещество III, концентрация которого в жидкостях соответственно c_1 и c_2 . Согласно закону распределения, соотношение концентраций при $T = \text{const}$ есть величина постоянная, именуемая коэффициентом распределения L :

$$L = \frac{c_1}{c_2} = \text{const.}$$

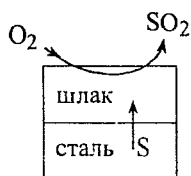
L – константа, не зависящая от количества растворенного вещества в обеих жидкостях. Она определяется природой растворителей, природой растворенного вещества и температурой.

Закон Генри – частный случай более общего закона распределения.

Примеры: система $\text{H}_2\text{O} - \text{CS}_2$ (сероуглерод), при введении J_2 распределение как 1 : 600; система $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_6$ (бензол), при введении $\text{CH}_3\text{CH}_3\text{CO}$ (ацетона) распределение как 1 : 1.

Распределение серы между сталью и шлаком при 1600°C :

$$\frac{(\%\text{S})_{\text{шл.}}}{[\%\text{S}]_{\text{ст.}}} = L_S = 4.$$



Продувка кислорода (воздуха) через шлак уменьшает содержание в нем серы, а поскольку при $T = \text{const}$ величина L_S также постоянна, сера переходит из стали в шлак.

Закон распределения лежит в основе зонной плавки, предложенной в 1952 г. немецким инженером

В. Пфаном. При равновесии жидкой и твердой фаз очищаемого вещества соотношение концентраций примеси в этих фазах: $L = \frac{C(\tau)}{C(\text{ж})}$. Если $L < 1$, жидкость обогащается примесью, а если $L > 1$, первые кристаллы обогащены примесью.

4) Законы Ф.-М. Рауля. Эбулиоскопия и криоскопия

Особенностью растворов является то, что давление пара растворителя над раствором ниже, чем над чистым растворителем. В растворе часть поверхности занята гидратированными молекулами растворенного вещества, поэтому испарение растворителя из раствора затруднено.

Введем обозначения:

p_1^0 – давление пара растворителя над чистым растворителем;

p_1 – давление пара растворителя над раствором;

$\Delta p = p_1^0 - p_1$ – абсолютное понижение давления,

$\frac{\Delta p}{p_1^0}$ – относительное понижение давления.

Согласно первому закону Рауля, давление пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворителя в растворе.

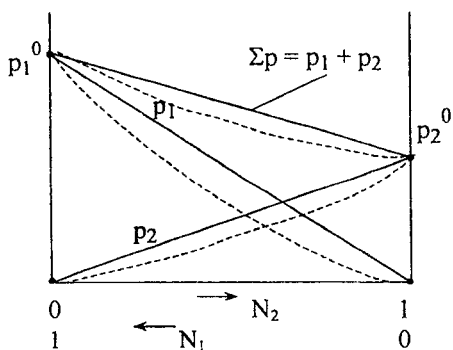
$$p_1 = p_1^0 \cdot N_1 = p_1^0 \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad p_1^0 - p_1 = p_1^0 - p_1^0 \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2} = p_1^0 \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \quad \frac{\Delta p}{p_1^0} = N_2.$$

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доли растворенного вещества.

Это вторая формулировка 1-го закона Рауля.

Графическое изображение 1-го закона Рауля.

Растворитель и растворенное вещество – два компонента раствора, поэтому $p_1 = p_1^0 \cdot N_1$, $p_2 = p_2^0 \cdot N_2$.



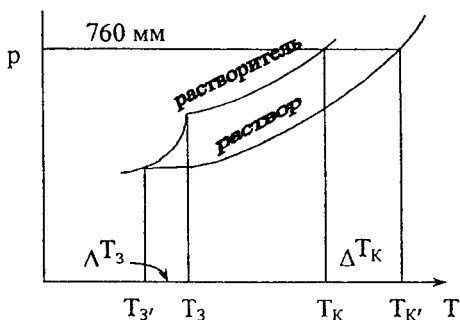
Если система полностью подчиняется закону Рауля, на графике наблюдаются прямолинейные зависимости.

В реальных системах наблюдаются отклонения. По величине отклонения и по его характеру (положительное, отрицательное или знакопеременное) можно сделать определенные заключения, насколько данная система далека от идеального состояния и какие взаимодействия имеют в ней место.

Прямым следствием понижения давления пара растворителя является то, что **температура замерзания раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя, а температура кипения — выше.**

На следующем графике представлены зависимости давления пара над растворителем и раствором. Давление пара над водой при 100°C достигает атмосферного, вода кипит.

При температуре кипения растворителя T_K давление пара над раствором ниже атмосферного, поэтому он не кипит. Лишь при достижении T_K' (перегреве на ΔT_K) раствор закипит. Чистый растворитель замерзает при T_3 , а раствор при более низкой T_3' .



Согласно второму закону Рауля, повышение температуры кипения раствора и понижение температуры его замерзания пропорциональны моляльной концентрации раствора.

$$\Delta T_K = K_3 \cdot c_m; \quad \Delta T_3 = K_3' \cdot c_m.$$

Здесь K_3 и K_3' — соответственно эбулиоскопическая и криоскопическая константы, характеризующие растворитель.

Для воды $K_3 = 0,512^\circ$, $K_3' = 1,86^\circ$.

ΔT не зависит от природы растворенного вещества, а определяется природой растворителя и моляльностью, т.е. числом растворенных молекул в определенном количестве растворителя.

Пример: Требуется определить температуру кипения раствора сахара, содержащего 1 г $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 1000 г воды: $M = 342$, $\Delta T_K = 0,512 \cdot (1/342) = 0,0015^\circ$. $T_K = 100,0015^\circ C$.

С помощью закона Рауля можно определять неизвестные молекулярные массы растворенных веществ. Если определяется ΔT_K раствора, то метод носит название *эбулиоскопия*, если ΔT_3 – *криоскопия*. Берется навеска вещества m_1 с неизвестной молекулярной массой M_x , растворяется в навеске m_2 растворителя, после чего определяется ΔT_K . Далее проводятся следующие расчеты:

$$\Delta T_K = K_3 \cdot c_m, \quad c_m = \frac{m_1 \cdot 1000}{M_x \cdot m_2}, \quad \Delta T_K = K_3 \cdot \frac{m_1 \cdot 1000}{M_x \cdot m_2}, \quad M_x = K_3 \cdot \frac{m_1 \cdot 1000}{\Delta T_K \cdot m_2}.$$

5) Растворы электролитов

Электролиты – вещества, которые в растворе или в расплаве состоят полностью или частично из ионов. Электролиты – проводники 2-го рода – с ионной проводимостью в отличие от металлов – проводников 1-го рода (с электронной проводимостью).

Электролиты не подчиняются законам Рауля: растворы их замерзают при температурах более низких, а кипят при температурах более высоких, чем растворы неэлектролитов той же моляльной концентрации.

5.1) Электролитическая диссоциация

Причину аномального поведения растворов электролитов объяснил в 1887 г. шведский ученый С.-А. Аррениус в своей теории электролитической диссоциации. Электролиты (соли, кислоты и основания), растворяясь в воде, распадаются на заряженные частицы – ионы, при этом каждый ион ведет себя как самостоятельная частица. Этим и объясняются отклонения от законов Рауля, поскольку в результате диссоциации концентрация (по числу частиц в единице объема) увеличивается. Аррениус считал растворы электролитов механической смесью молекул растворителя и ионов. Это противоречило «химической» (гидратной) теории растворов Менделеева, согласно которой растворенное вещество взаимодействует с растворителем.

Академик И.А. Каблуков преодолел кажущиеся противоречия, высказав предположение о гидратации ионов в результате их взаимодействия с водой. Именно это взаимодействие с полярными молекулами воды – основная причина диссоциации электролитов на ионы. Под воздействием диполей во-

ды происходит как разрушение кристаллических решеток с ионной связью, так и распад молекул соединений с поляризованной ковалентной связью.

Согласно закону Кулона, сила f электростатического притяжения между зарядами e_1 и e_2 , находящимися на расстоянии r друг от друга в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ :

$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon \cdot r^2}.$$

ϵ показывает, во сколько раз сила взаимодействия между зарядами в данной среде меньше, чем в безвоздушном пространстве.

Об ионизирующей способности различных растворителей судят по их диэлектрической проницаемости ϵ : чем она выше, тем ярче проявляется полярная структура молекул растворителя и, следовательно, тем энергичнее протекает процесс электролитической диссоциации.

Значения ϵ для некоторых растворителей при 25° С: H_2O – 78,3; $HCOOH$ (муравьиная кислота) – 57,9; C_2H_5OH – 25,2; CH_3CH_3CO (ацетон) – 20,74; $CHCl_3$ (хлороформ-трихлорметан) – 4,7; $C_2H_5C_2H_5O$ (диэтиловый эфир) – 4,22; CS_2 (сероуглерод) – 2,625; C_6H_6 (бензол) – 2,275.

Кроме воды, электролиты диссоциируют на ионы в $HCOOH$, C_2H_5OH , CH_3CH_3CO , молекулы которых полярны. Высокие значения ϵ обусловлены большими дипольными моментами этих растворителей. В неполярных или малополярных растворителях – $CHCl_3$, $C_2H_5C_2H_5O$, CS_2 , C_6H_6 – диссоциации на ионы нет.

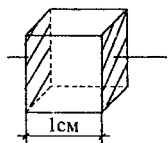
В водных растворах силы взаимодействия между заряженными ионами в 78,3 раза меньше, чем силы, действующие в кристаллах.

5.2) Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации и константа диссоциации. Закон разведения Оствальда

По способности к диссоциации электролиты подразделяются на сильные и слабые.

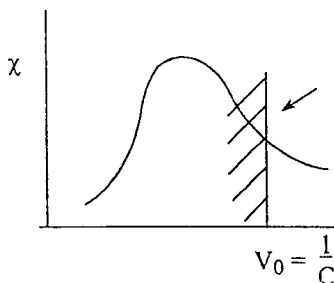
В настоящее время установлено, что сильные электролиты в растворах различной концентрации практически полностью диссоциируют на ионы, т.е. процесс этот **необратим**. Процесс диссоциации слабых электролитов является **обратимым**, т.е. в растворах слабых электролитов содержатся как ионы, так и недиссоциированные молекулы. **Степень диссоциации α – та доля растворенного электролита, которая распалась на ионы.** Истинная степень диссоциации в растворах сильных электролитов равна 1. При разбавлении раствора слабого электролита α возрастает.

На практике α определяют, как правило, путем измерения электропроводимости раствора. Различают удельную электропроводимость χ и эквивалентную λ .



χ – величина, обратная удельному электропротивлению: $\chi = \frac{1}{\rho} [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]$, т.е. это электропроводимость объема раствора, заключенного в кубический сосуд с ребром 1 см, противоположные стенки которого – электроды площадью 1 см^2 .

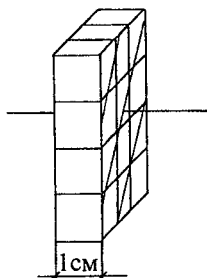
Зависимость χ от разбавления: $\chi = f(V_0)$, где V_0 – так называемый единичный объем, т.е. объем, в котором растворена единица вещества $V_0 = \frac{1}{C}$.



χ вначале увеличивается вследствие увеличения степени диссоциации α , а потом падает вследствие уменьшения числа ионов в единице объема при большом разбавлении. Иногда вследствие малой растворимости вещества наблюдается лишь нисходящая ветвь кривой.

Более удобна величина эквивалентной электропроводимости λ – электропроводимости такого объема раствора, в котором содержится 1 г-экв. растворенного вещества.

Установим связь между χ и λ . В плоский сосуд, противоположные стенки которого являются электродами (расстояние между ними 1 см) залит объем раствора « n » см^3 , содержащий 1 г-эквивалент растворенного вещества.

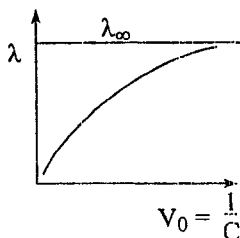


Поскольку « n » кубиков включены параллельно, а электропроводимость одного 1 см^3 равна χ , то, очевидно, суммарная электропроводимость « n » кубиков: $\lambda = n \cdot \chi$.

Концентрация раствора $C = \frac{1}{n} \left[\frac{\text{г-экв}}{\text{см}^3} \right]$, $n = \frac{1}{C}$ и

$$\lambda = \frac{1}{C} \cdot \chi [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}].$$

λ повышается с увеличением разбавления до некоторой предельной величины, когда все молекулы распадаются на ионы ($\alpha = 1$), при этом предельное значение эквивалентной электропроводимости $\lambda_{\text{пред}}$ носит название **электропроводимости при бесконечном разбавлении** λ_{∞} .

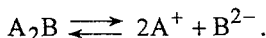


Таким образом, $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$. Это поло-

жение справедливо лишь для слабых электролитов.

Для сильных электролитов λ – просто отношение электропроводимостей (или коэффициент электропроводимости).

Процесс диссоциации слабых электролитов обратим, например,



Константа диссоциации (константа равновесия) этого процесса в случае разбавленного электролита:

$$K_D = \frac{C_{A^+}^2 \cdot C_{B^{2-}}}{C_M},$$

где C_M – концентрация недиссоциированных молекул электролита.

Для концентрированных растворов K_D должна быть выражена через активности.

Изотерма реакции диссоциации:

$$\Delta G_D = -RT \ln K_D + RT \ln \frac{C_{B^{2-}}' \cdot (C_{A^+}')^2}{C_M'}.$$

Для стандартных условий $C_{A^+}' = C_{B^{2-}}' = C_M' = 1$;

$$\Delta G_D^0 = -RT \ln K_D.$$

Константа диссоциации K_D в одном и том же растворителе при постоянной температуре – величина постоянная, она свойственна данному электролиту.

Степень же диссоциации α характеризует состояние электролита в растворе только данной концентрации и меняется с изменением ее.

При повышении концентрации раствора α уменьшается. Рассмотрим связь между K_D и α на частном примере диссоциации раствора уксусной кислоты (одно-одновалентного электролита): $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$,

$$K_D = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ при } t = 18^\circ \text{ C.}$$

Пусть 1 моль кислоты содержится в V л раствора при степени диссоциации α , тогда, очевидно, $[H^+] = \frac{1}{V} \cdot \alpha$, $[CH_3COO^-] = \frac{1}{V} \cdot \alpha$, концентрация недиссоциированной кислоты $[CH_3COOH] = \frac{1}{V} \cdot (1 - \alpha)$.

Подставляем концентрации в K_D , получаем:

$$K_D = \frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha) \cdot V}.$$

Поскольку раствор кислоты мало диссоциирован, можно допустить: $1 - \alpha \approx 1$

$$K_D = \frac{\alpha^2}{V} = \alpha^2 \cdot C, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}} \text{ — закон разведения Оствальда.}$$

Из последней формулы четко следует, что *с разбавлением раствора степень диссоциации его увеличивается*.

Установим связь между K_D и λ для раствора слабого электролита:

$$K_D = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha) \cdot V} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot C; \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}, \quad K_D = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_\infty^2 (1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty})} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)}.$$

Эта формула также носит название «*закон разведения Оствальда*»: K_D можно непосредственно вычислить из результатов измерения электропроводимости.

Все электролиты можно условно разбить на три группы: *сильные*, для которых $\alpha > 0,7$ (в водных растворах со средней концентрацией $0,1 \div 0,5$ Н); *слабые*, $\alpha < 0,3$ и *средней силы* $\alpha = 0,3 \div 0,7$ (при тех же концентрациях).

К *сильным электролитам* относятся *почти все соли*, кроме $CdCl_2$, $HgCl_2$, $Fe(CNS)_3$, $Pb(CH_3COO)_2$; *большинство минеральных кислот* — H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HJ , $HClO_4$; гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов.

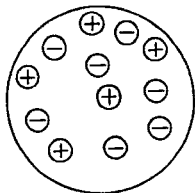
Слабые электролиты: почти все органические кислоты; некоторые минеральные кислоты — H_2CO_3 , H_2S , HCN , H_2SiO_3 , H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , HF ; многие основания, NH_4OH и вода.

Электролиты средней силы: H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$, $Mg(OH)_2$ и др.

5.3) Состояние сильных электролитов в растворе

Опытные данные показывают, что сильные электролиты не только в разбавленных, но и в концентрированных растворах диссоциируют практически нацело. Однако из-за электростатического притяжения между разно-

именно заряженными ионами сильный электролит ведет себя так, как если бы он находился в состоянии неполной диссоциации, отсюда и *кажущаяся степень диссоциации*.



Если условно взять какой-либо ион за центр и провести вокруг этого центра сферу произвольного радиуса, то статистически внутри этой сферы будут преобладать ионы противоположного (по отношению к центральному иону) знака. Таким образом, каждый ион окружается как бы роем ионов — *ионной атмосферой*.

При этом каждый из ионов, составляющих ионную атмосферу, сам является центром своей ионной атмосферы, что приводит к более или менее закономерному размещению ионов по всему объему раствора.

Ионная атмосфера препятствует передвижению ионов в растворе, тормозит его, что приводит к уменьшению электропроводности раствора и создает в конечном итоге эффект неполной диссоциации электролита.

Разбавление увеличивает расстояния между ионами, уменьшает их электростатическое взаимодействие, что приводит к увеличению электропроводности. Рост электропроводности обусловлен не увеличением степени диссоциации, а повышением скорости движения ионов: α у сильных электролитов показывает не истинную степень диссоциации, а кажущуюся.

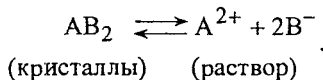
Для сильных электролитов введено понятие *активной концентрации ионов* (или *активности*), учитывающей все виды взаимодействия между ионами. *Активность определяется как величина, подстановка которой вместо концентрации в термодинамические уравнения, действительные для идеальных (простейших) систем, делает их применимыми и к реальным системам.*

В растворах сильных электролитов в качестве стандартного принимают не чистое состояние данного вещества, а состояние раствора при полной диссоциации электролита и при отсутствии осложняющего взаимодействия между ионами его. Активность $a = \gamma \cdot c$, где c — концентрация в $\frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$, а γ — коэффициент активности, учитывающий все виды взаимодействия данного иона с окружающей средой.

При $c \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow 1$, $a \rightarrow c$. При концентрации $c = 10^{-4} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ $\gamma \approx 1$ и $a = c$. В более концентрированных растворах $\gamma < 1$ и активность ионов меньше их концентрации.

5.4) Произведение растворимости

Имеем сильный электролит – какую-либо трудно-растворимую соль, в насыщенном растворе ее кристаллы находятся в равновесии с перешедшими в раствор ионами:



Константа равновесия, выраженная через активности:

$$K_{Д, \alpha} = \frac{\alpha_{A^{2+}} \cdot \alpha_{B^{-}}^2}{\alpha_{AB_2}},$$

где α_{AB_2} – активность электролита в осадке, которая постоянна при $t = \text{const}$. Очевидно, и числитель дроби – тоже величина постоянная при постоянстве температуры. Можно написать, что $\alpha_{A^{2+}} \cdot \alpha_{B^{-}}^2 = L_{\alpha} = \text{ПП}$ (произведение растворимости) = const.

В случае очень малой растворимости можно от активностей перейти к концентрациям:

$$C_{A^{2+}} \cdot C_{B^{-}}^2 = \text{ПП} \quad \text{или} \quad [A^{2+}][B^{-}]^2 = \text{ПП}.$$

Таким образом, *в насыщенном растворе трудно-растворимого электролита произведение концентраций (активностей) его ионов при данной температуре есть величина постоянная, называемая произведением растворимости ПП.*

Пример 1. Для насыщенного раствора $BaSO_4$ произведение растворимости $\text{ПП}_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{-10}$. Если $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ в растворе меньше ПП, то раствор не насыщен, и в нем может растворяться дополнительное количество $BaSO_4$.

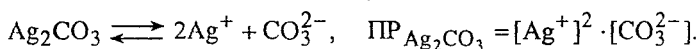
Если же $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ в растворе $> \text{ПП}$, то раствор пересыщен, и $BaSO_4$ будет выпадать в осадок до тех пор, пока не будет достигнуто равенство: $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = \text{ПП}_{BaSO_4}$.

Пример 2. В насыщенном растворе хлористого серебра $[Ag^{+}][Cl^{-}] = \text{ПП}_{AgCl}$, а растворимость $AgCl = [Ag^{+}] = [Cl^{-}] = \sqrt{\text{ПП}_{AgCl}}$.

При добавлении к насыщенному раствору $AgCl$ раствора $NaCl$ (электролита с одноименным анионом) увеличение $[Cl^{-}]$ вызовет уменьшение $[Ag^{+}]$, поскольку ПП_{AgCl} – величина постоянная, и, следовательно, часть хлористого серебра выпадет в осадок. Подобным же образом будет влиять

добавка и любого другого электролита, содержащего Cl^- (или Ag^+). Таким образом, при введении одноименных ионов в раствор трудно-растворимого электролита растворимость последнего уменьшается.

Пример 3. Растворимость Ag_2CO_3 в воде при 25°C составляет $1,16 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Требуется определить $\text{PR}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}$.



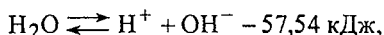
$$[\text{CO}_3^{2-}] = 1,16 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}, \quad [\text{Ag}^+] = 2,32 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}},$$

$$\text{PR}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = [2,32 \cdot 10^{-4}]^2 \cdot [1,16 \cdot 10^{-4}] = 6,24 \cdot 10^{-12}.$$

6) Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Чистая дистиллированная вода в небольшой степени проводит электрический ток: удельная электропроводимость ее (χ) составляет $5,48 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Вода диссоциирует, хотя и очень слабо, по схеме:



$$K_{\text{Д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ при } 22^\circ\text{C},$$

где $[\text{H}_2\text{O}]$ – концентрация недиссоциированных молекул воды.

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, можно принять концентрацию $[\text{H}_2\text{O}]$ постоянной и объединить ее с $K_{\text{Д}}$:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{Д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{В}} \text{ (ионное произведение воды)}.$$

Примем, что общая молярная концентрация воды равна концентрации недиссоциированной воды $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18,016} = 55,56 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Таким образом $K_{\text{В}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$ при $t=22^\circ\text{C}$.

Процесс диссоциации воды эндотермичен, поэтому $K_{\text{В}}$ будет возрастать с повышением температуры:

t, °C	0	22	25	50	100
$K_{\text{В}}$	$0,13 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1,008 \cdot 10^{-14}$	$5,66 \cdot 10^{-14}$	$74 \cdot 10^{-14}$

В чистой воде или нейтральном растворе $[H^+] = [OH^-]$, это условие нейтральности: $[H^+] = \sqrt{K_B} = 1,004 \cdot 10^{-7} \approx 10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ при 25° С.

$$\text{Степень диссоциации воды } \alpha = \frac{[H^+]}{[H_2O]} = \frac{1,004 \cdot 10^{-7}}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-9}.$$

Если $[H^+] > 10^{-7}$, среда кислая; при $[H^+] < 10^{-7}$ – среда щелочная; при $[H^+] = 10^{-7}$ – нейтральная.

Если, например,

$$[H^+] = 10^{-4} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}, \text{ то } [OH^-] = \frac{K_B}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}.$$

Поскольку $[H^+] > [OH^-]$, среда кислая.

Степень кислотности растворов условились выражать с помощью десятичного логарифма концентрации ионов $[H^+]$, взятого с обратным знаком. Эта величина – водородный показатель $pH = -\lg[H^+]$. В нейтральной среде $[H^+] = 10^{-7}$, $pH = 7$; в кислой $pH < 7$, в щелочной $pH > 7$. Практически нейтральной считается среда при $pH = 6 \div 8$.

Некоторые практические сведения по pH:

– 1 М раствор соляной кислоты имеет....	pH = 0
– желудочный сок здорового человека....	1,4
– сок лимона.....	2,1
– сок апельсина.....	2,8
– сухое вино.....	3,5
– черный кофе.....	5,0
– моча здорового человека.....	6,0
– дождевая вода.....	6,5
– молоко.....	6,9
– дистиллированная вода.....	7,0
– кровь здорового человека.....	7,4
– 1 М раствор NaOH.....	14

6.1) Понятие об индикаторах

Реакцию среды (кислотность или щелочность) чаще всего определяют с помощью **индикаторов** – веществ, имеющих различную окраску в зависимости от концентрации ионов водорода.

Индикаторы – это слабые органические кислоты или слабые органические основания.

Схема диссоциации индикатора-кислоты: $\text{HInd} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ind}^-$,

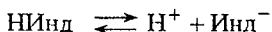
где Инд^- — сложный органический анион;

схема диссоциации основания: $\text{ИндОН} \rightleftharpoons \text{Инд}^+ + \text{ОН}^-$.

Константы диссоциации индикаторов очень малы, например, у фенол-

$$\text{фталейна } K_D = \frac{C_{H^+} \cdot C_{\text{Инд}^-}}{C_{\text{НИнд}}} \approx 10^{-10}.$$

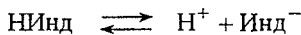
Лакмус и фенолфталеин являются кислотами: молекулы лакмуса окрашены в красный цвет, а его ионы Инд^- – в синий; молекулы фенолфталеина – бесцветны, а ионы Инд^- имеют интенсивную малиновую окраску. Изменение окраски индикаторов связано с *перестройкой молекул*, точнее, с *перегруппировкой атомов*.



Для лакмуса: красный синий .

pH = 5 pH = 8

При введении капли лакмуса в кислую среду увеличение концентрации H^+ смещает равновесие диссоциации влево – в сторону красного окрашивания; при введении лакмуса в щелочь ионы OH^- связывают ионы H^+ и смещают равновесие диссоциации вправо – в сторону синего окрашивания.



Для фенолфталеина:

	бесцв.	кислота	малинов.
	←		→
		щелочь	

Некоторые из применяемых индикаторов:

Индикатор	Характер индикатора	Интервал изменения рН	Изменение окраски от низшей границы рН до высшей
Метилоранж	основание	3,2 – 4,4	красная – желтая
Метилрот	— " —	4,2 – 6,3	красная – желтая
Лакмус	кислота	5(6) – 8	красная – синяя
Фенолфталеин	— " —	8,3 – 9,8	бесцветная – малиновая
Тимолфталеин	— " —	9,8 – 10,5	бесцветная – синяя

Если интервал изменения окраски индикатора находится в области $\text{pH} > 7$, то индикатор чувствителен к **основаниям**; если же в области $\text{pH} < 7$, то индикатор более подходит для определения **кислот**.

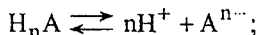
Смесь индикаторов – так называемый **универсальный индикатор** – позволяет находить рН в широком интервале. В полевых условиях используют

полоски бумаги, пропитанные универсальным индикатором, и цветную шкалу для сравнения. Таким путем быстро определяют pH в интервале от 1 до 12.

7) Гидролиз солей. Константа и степень гидролиза

Гидролиз соли (греч. *hydor* – вода, *lysis* – разложение) – разложение соли под действием воды.

С точки зрения теории электролитической диссоциации, *кислота* – это вещество, молекулы которого в водном растворе в качестве катионов образуют только ионы водорода:

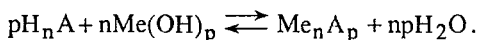


основание – в качестве анионов образует только анионы гидроксила:



Амфотерные электролиты (*амфолиты*) ведут себя в зависимости от pH среды или как кислоты, или как основания ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др.), например: $\underbrace{2\text{H}^+ + \text{ZnO}_2^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{ZnO}_2}_{\text{щел. среда, pH} > 7} \rightleftharpoons \underbrace{\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-}_{\text{кисл. среда, pH} < 7}$

Нейтрализация – реакция между кислотой и основанием:

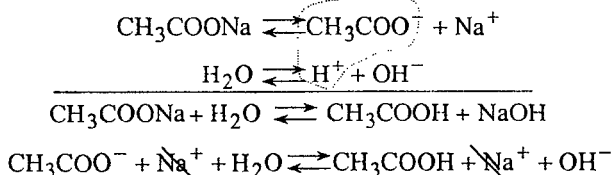


Гидролиз – процесс, обратный нейтрализации, приводящий к образованию основания и кислоты.

При растворении соли в воде ионы соли взаимодействуют с ионами H^+ и OH^- (от диссоциации воды) в различной степени, вследствие чего растворы большинства солей имеют или *кислую* (если больше связываются ионы OH^-), или *щелочную* (больше связываются ионы H^+) реакцию.

Рассмотрим несколько случаев гидролиза:

1. *Соль образована слабой кислотой и сильным основанием* – CH_3COONa .



Ионы H^+ связываются с анионами CH_3COO^- в малодиссоциируемые молекулы уксусной кислоты CH_3COOH , относительное содержание OH^- увеличивается, реакция раствора становится щелочной, $\text{pH} > 7$.

$$\text{Константа гидролиза } K'_\Gamma = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]},$$

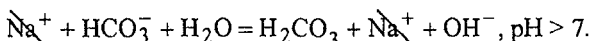
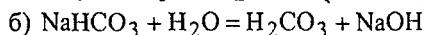
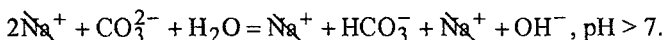
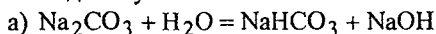
$$K_\Gamma = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}, K_B = [\text{H}^+][\text{OH}^-], K_{\text{Д}_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

В выражение для K_Γ вводим в числитель и знаменатель $[\text{H}^+]$, получаем

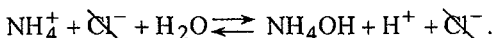
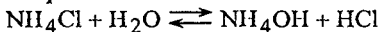
$$K_\Gamma = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}, \quad K_\Gamma = \frac{K_B}{K_{\text{Д}_{\text{CH}_3\text{COOH}}}}.$$

2. Соль образована слабой двусосновой кислотой и сильным основанием.

Гидролиз идет ступенчато.



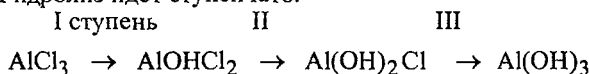
3. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой



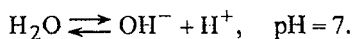
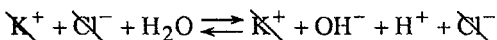
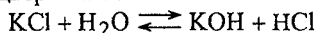
NH_4OH слабо диссоциирует, следовательно, $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, реакция раствора кислая, $\text{pH} < 7$.

$$K_\Gamma = \frac{K_B}{K_{\text{Д}_{\text{NH}_4\text{OH}}}}.$$

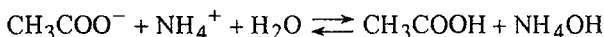
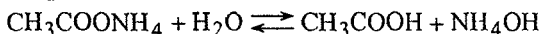
4. Соль образована слабым трехатомным основанием и сильной кислотой. Гидролиз идет ступенчато.



5. Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергается.



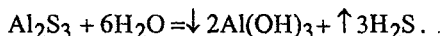
6. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием – $\text{CH}_3\text{COONH}_4$



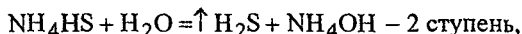
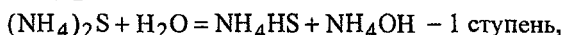
$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_{D_{CH_3COOH}} \cdot K_{D_{NH_4OH}}}.$$

Если основание слабее, чем кислота, то $pH < 7$; если же основание сильнее, то $pH > 7$.

7. Соль образована очень слабым основанием и очень слабой кислотой – Al_2S_3 , полностью гидролитически разлагается:



Еще пример: $(NH_4)_2S$ – в разбавленном растворе гидролизуеться на 99,9%.

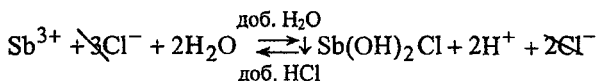
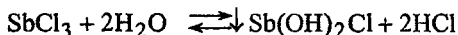


Для характеристики реакций гидролиза *при данной концентрации* применяют *степень гидролиза* h :

$$h = \frac{\text{число гидролизированных молей соли}}{\text{общее число растворенных молей соли}} \cdot 100\%.$$

Если из каждых двух молей соли, растворенных в воде, 0,05 моля подверглись гидролизу, то $h = \frac{0,05}{2} = 0,025$, а в процентах $h\% = 0,025 \cdot 100\% = 2,5\%$.

Степень гидролиза h возрастает с ростом температуры (увеличивается диссоциация H_2O) и с разбавлением, т.е. с уменьшением концентрации.



Разбавление раствора смещает равновесие гидролиза вправо, подкисление – влево.

Многие растворы солей предохраняют от гидролиза подкислением или (соответственно) подщелачиванием.

Необходимо отметить, что гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой от разбавления не зависит.

VII ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Наиболее полная характеристика системы может быть получена с помощью физико-химического анализа, основателем которого был академик Н.С. Курнаков (1861-1941 г.г.).

Сущность физико-химического анализа заключается в том, что на основании экспериментальных данных строят диаграммы состояния системы,

выражающие зависимость какого-либо физического свойства системы (температуры плавления, твердости, электропроводности, плотности, удельного объема и т.д.) в виде функции ее химического состава. На основании вида полученной диаграммы представляется возможным сделать целый ряд выводов относительно физических и химических свойств системы и ее строения.

Для металлических систем особое значение имеет построение диаграмм плавкости. Геометрические особенности диаграммы позволяют наглядно определить появляющиеся в этой системе новые фазы, границы устойчивости отдельных фаз, условия их совместного существования, характер химических превращений в данной системе и т.д.

1) Составные части системы и компоненты. Правило фаз

Составные части системы – химически индивидуальные вещества, составляющие данную систему и способные к самостоятельному существованию, будучи изолированными от других частей системы.

В равновесной системе $N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftharpoons 2NH_3(г)$ имеется три составных части, поскольку каждый из трех участников реакции может существовать отдельно как самостоятельное вещество.

$$\text{Константа равновесия реакции: } K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}.$$

Если известны парциальные давления двух участников реакции, то система определена.

Число независимых компонентов, из которых построена данная система, равно числу составных частей системы минус число связывающих их уравнений. В вышеприведенном примере: $3 - 1 = 2$ (независимых компонента).

Независимыми компонентами, или компонентами системы, называются индивидуальные вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех фаз данной системы.

Под индивидуальным веществом понимаются как простые вещества, так и химические соединения.

Степени свободы – независимые переменные (условия), которые можно произвольно менять, не нарушая состояния системы (числа и характера фаз).

Правило фаз позволяет определить число фаз в системе при равновесии и изменение этого числа при изменении какого-либо параметра.

Для системы, состоящей из «К» компонентов и имеющей «Ф» фаз, число степеней свободы «С»:

$$C = K - \Phi + 2. \text{ Это математическое выражение правила фаз.}$$

Если давление или температура постоянные, то:

$$C = K - \Phi + 1.$$

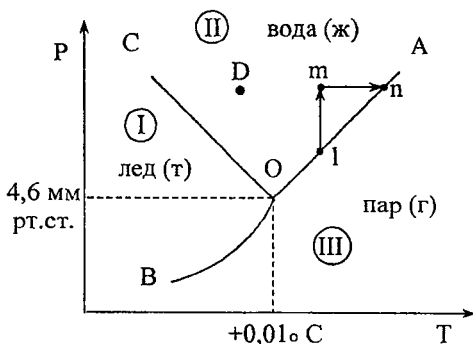
Пример: Определить максимальное число фаз в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$.

Число компонентов системы равняется двум, следовательно, $C = K - \Phi + 2 = 4 - \Phi$. Максимальное число фаз отвечает минимуму «С». Минимум «С» – это ноль, поскольку число степеней свободы по своему определению не может быть величиной отрицательной. Таким образом, $\Phi_{\max} = 4$.

Это находящиеся в равновесии раствор – лед – осадок NaCl – водяной пар.

2) Диаграмма состояния одноконпонентной системы

Диаграмма состояния системы – это диаграмма, указывающая, в каких фазовых состояниях находится система в зависимости от условий: температуры (Т), давления (Р) и состава.



В качестве одноконпонентной системы возьмем воду. Поскольку $K=1$, состав как переменная отпадает, и фактически имеем $P - T$ диаграмму.

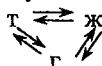
$C = K - \Phi + 2 = 3 - \Phi$; максимальное число фаз, находящихся в равновесии, равно 3.

I – поле COB – область существования твердой фазы – льда;

II – COA – жидкая фаза – вода;

III – AOB – водяной пар.

Линия OA – сосуществование двух фаз: $\text{ж} \rightleftharpoons \text{г}$, т.е. равновесие «испарение – конденсация». **Линия OB** – равновесие «сублимация – конденсация», сосуществование фаз: $\text{т} \rightleftharpoons \text{г}$. **Линия OC** – равновесие «плавление – кристаллизация», сосуществование фаз: $\text{т} \rightleftharpoons \text{ж}$.



Точка «O» отвечает равновесному сосуществованию трех фаз.

Определим число степеней свободы в точках «D» (на поле), «l» на линии и «O». В точке D: $C = 3 - \Phi = 3 - 1 = 2$, т.е. оставаясь на поле, можно менять две переменные – давление и температуру. В точке «l»: $C = 3 - \Phi = 3 - 2 = 1$, т.е. на линии можно произвольно менять только одну переменную. Допустим, что давление из исходного состояния «l» повысилось до произвольной точки «m», при этом весь пар сконденсируется, и чтобы сохранить при

давлении «т» обе фазы, нужно повысить температуру, переведя систему в точку «п».

В точке «О»: $C = 3 - \Phi = 3 - 3 = 0$, т.е. это точка неинвариантного равновесия, положение ее строго определено: $P = 4,6$ мм рт. ст., $T = +0,01^\circ \text{C}$.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса:
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T \cdot \Delta V}.$$

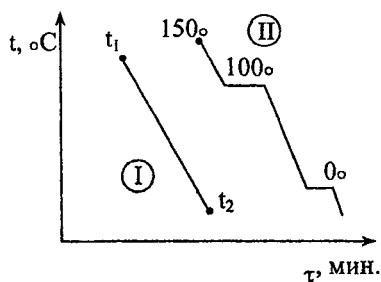
Для возгонки и испарения $\lambda > 0$, $\Delta V > 0$, $\frac{dP}{dT} > 0$, т.е. давление пара растет с температурой (кривые ВО и ОА). Поскольку $\lambda_{\text{возгонки}} > \lambda_{\text{испарения}}$, $(\frac{dP}{dT})_{\text{возгонки}} > (\frac{dP}{dT})_{\text{испарения}}$, и кривая ВО идет круче, чем ОА.

Для плавления льда $\lambda_{\text{пл.}} > 0$, но $\Delta V < 0$ (объем льда больше объема жидкости), следовательно, $(\frac{dP}{dT})_{\text{пл.}} < 0$ и $(\frac{dT}{dP})_{\text{пл.}} < 0$, т.е. с повышением давления температура плавления льда понижается. Точка «О» лежит не при 0°C , т.к. понижение давления от 760 мм до 4,6 мм рт. ст. повысило температуру плавления до $+0,01^\circ \text{C}$.

3) Термографический анализ. Кривые нагревания и охлаждения

Диаграммы плавкости (частный вид диаграмм состояния) строят, исходя обычно из кривых охлаждения, которые изображают в координатах: температура (ось ординат) – время (ось абсцисс).

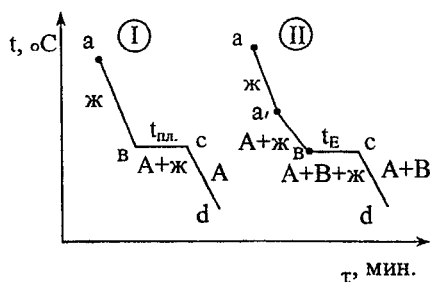
Рассмотрим кривые охлаждения двух систем. Система I в интервале $t_1 - t_2$ не испытывает никаких фазовых превращений, температура меняется монотонно.



Кривая II отвечает охлаждению воды от 150°C (пар при атмосферном давлении) до 0°C и ниже. При 100°C наблюдается горизонтальный участок, отвечающий фазовому переходу — процессу конденсации пара, температура поддерживается неизменной, пока не исчезнет весь пар. Постоянство температуры обеспечивается за счет выделения в процессе конденсации

пара теплоты испарения воды. От 100°C до 0°C наблюдается монотонный ход кривой охлаждения, остывает жидкая вода. При 0°C наблюдается второй горизонтальный участок, отвечающий фазовому переходу — процессу кристаллизации. Температура поддерживается постоянной за счет выделения теплоты плавления.

Рассмотрим кривые охлаждения чистого металла (I) и сплава с так называемой эвтектикой (II).



На кривой охлаждения (I) чистого металла А наблюдается одна площадка вс, отвечающая процессу кристаллизации металла. При $t_{пл}$ в равновесии находятся жидкая и твердая фазы одинакового состава. Образование твердой фазы сопровождается выделением теплоты плавления.

Кривая II отвечает охлаждению сплава А-В. От «а» до «а'» температура меняется монотонно, остывает жидкая фаза. При достижении точки а' из жидкой фазы начинают выпадать кристаллы А — одного из компонентов сплава, при этом жидкая фаза за счет этого начнет обогащаться компонентом В. Таким образом, в интервале «а'—в» в равновесии находятся **жидкая и твердая фазы различного состава**, площадки на кривой охлаждения не наблюдается. За счет выделения при кристаллизации А теплоты плавления этого компонента темп охлаждения сплава замедляется, и на кривой охлаждения наблюдается перелом. Выпадение кристаллов А продолжается до тех пор, пока жидкая фаза не достигнет так называемого «эвтектического состава». Основной особенностью эвтектического сплава является то, что он кристаллизуется подобно чистому компоненту — на кривой охлаждения наблюдается площадка. Из жидкой фазы одновременно выпадают кристаллы А и В и, таким образом, при t_E в равновесии находятся (отрезок «вс») **жидкая и твердая фазы одинакового состава**. Отрезок «сд» отвечает охлаждению твердого сплава.

Остановки в падении температуры могут наблюдаться и на кривой охлаждения уже твердого металла, указывая на переходы металла из одной аллотропной формы в другую.

4) Диаграммы плавкости бинарных систем

Н.С. Курнаков сформулировал два принципа, устанавливающих связь геометрических образов диаграммы с химическим состоянием системы:

Принцип непрерывности устанавливает, что при непрерывном изменении давления, температуры, концентраций свойства отдельных фаз системы изменяются также непрерывно. Свойства всей системы в целом изменяются непрерывно лишь до тех пор, пока не изменится число или характер ее фаз. При появлении новых или исчезновении имеющихся фаз свойства системы в целом меняются скачком.

По принципу соответствия каждой совокупности фаз, находящихся в равновесии в данной системе, отвечает на диаграмме определенный гео-

метрический образ. В двухкомпонентной системе одной фазы на диаграмме соответствует участок плоскости, кристаллизации твердой фазы – кривая начала кристаллизации, равновесию между тремя фазами – точка пересечения кривых и т.д.

4.1) Диаграмма плавкости системы с эвтектикой

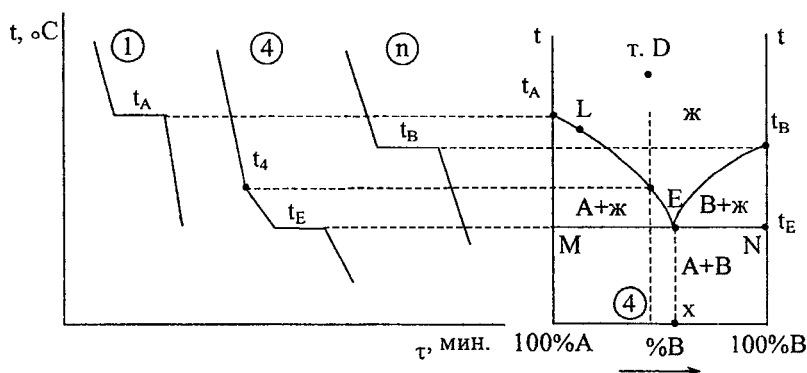
Для систем, дающих диаграмму плавкости этого типа, характерно следующее: полная взаимная растворимость компонентов в жидком состоянии и нерастворимость – в твердом.

Реальные системы, отвечающие вышеприведенным условиям: Pb–Ag, Cd–Bi, Tl–Au, KCl–LiCl, CaO–MgO и др.

№ сплава	A, %	B, %
1	100	0
2	90	10
3	80	20
4	70	30
...	...	...
п	0	100

Для того, чтобы построить диаграмму плавкости системы A–B, необходимо предварительно в этой системе приготовить некоторое количество сплавов (см. таблицу) – от 100%A, через каждые 10%B, – до 100%B.

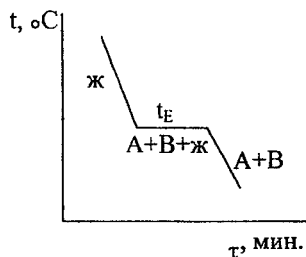
Далее снимаются кривые охлаждения этих сплавов и характерные точки переносятся на диаграмму плавкости бинарной системы A–B. Температуры плавления чистых компонентов – t_A и t_B .



Температура начала первичной кристаллизации сплава 4 – t_4 , окончание – t_E . Подобным же образом переносят характерные точки всех сплавов и соединяют их на диаграмме плавными линиями, получая в итоге диаграмму плавкости системы A–B. Ломаная линия t_AEt_B носит название «линия ликви-

дуса», выше нее возможно существование только жидкой фазы. Линия MEN – это «линия солидуса», ниже этой линии существуют только твердые фазы, в данном случае смесь фаз А и В. Между линиями ликвидуса и солидуса – область сосуществования двух фаз – жидкой и твердой.

Точка Е – точка эвтектики, сплав эвтектического состава кристаллизуется подобно чистому компоненту, давая кривую охлаждения с площадкой:



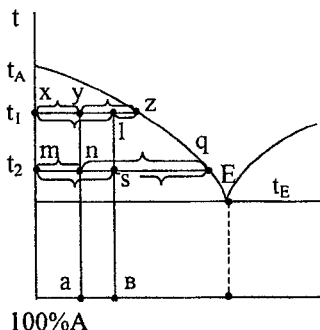
для сплавов, имеющих состав от 100%А до точки «х» (состава эвтектики) – так называемых доэвтектических – под микроскопом после затвердевания наблюдаются сравнительно крупные кристаллы компонента А, выпадающие первоначально, и смесь мелких кристалликов А и В, выпадающая при достижении жидкой фазы эвтектического состава – в конце кристаллизации.

В сплавах после точки «х» - заэвтектического состава – наблюдаются крупные кристаллы В и эвтектическая смесь кристалликов А и В.

Правило фаз в данном случае записывается как $C = K - \Phi + 1$, поскольку при снятии диаграмм плавкости $P = \text{const}$.

Определим число степеней свободы в трех точках: D – на поле, L – на линии, E – точка эвтектики. В первом случае: $C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$, во втором: $C = 2 - 2 + 1 = 1$, в третьем: $C = 2 - 3 + 1 = 0$ (точка невариантного равновесия).

При помощи диаграммы плавкости можно определить соотношение между массами сосуществующих при равновесии фаз для сплава данного состава при любой температуре (*правило рычага*).



Для сплава состава «а» при t_1 отношение массы жидкости $M_{\text{ж}}$ к массе кристаллов А $-M_{\text{ТВ}}$: $\frac{M_{\text{ж}}}{M_{\text{ТВ}}} = \frac{xy}{yz}$.

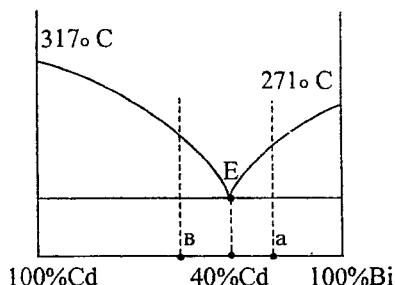
Для сплава состава «в» при t_1 : $\frac{M_{\text{ж}}}{M_{\text{ТВ}}} = \frac{xl}{lz}$, т.е. чем ближе состав сплава к эвтектическому, тем больше доля жидкой фазы при данной температуре.

Для температуры t_2 для сплава «а» $\frac{M_{\text{ж}}}{M_{\text{ТВ}}} = \frac{mn}{pq}$, для сплава «в» –

$$\frac{M_{\text{ж}}}{M_{\text{ТВ}}} = \frac{ms}{sq}.$$

Примеры:

а) эвтектическая диаграмма плавкости Cd (317÷321° C) – Bi (268÷271° C). Определить весовое количество эвтектики в 3 кг сплава состава 30%Cd и 70%Bi, если эвтектика имеет состав 40%Cd и 60%Bi.



Сплав «а» — *заэвтектический*, следовательно, первоначально будет выделяться Bi. В 3 кг сплава содержится $3000 \cdot 0,3 = 900$ г Cd, который весь входит в состав эвтектики. Определим ее количество: $100\% - x$
 $40\% - 900$ г.

$$x = \frac{900 \cdot 100}{40} = 2250 \text{ г.}$$

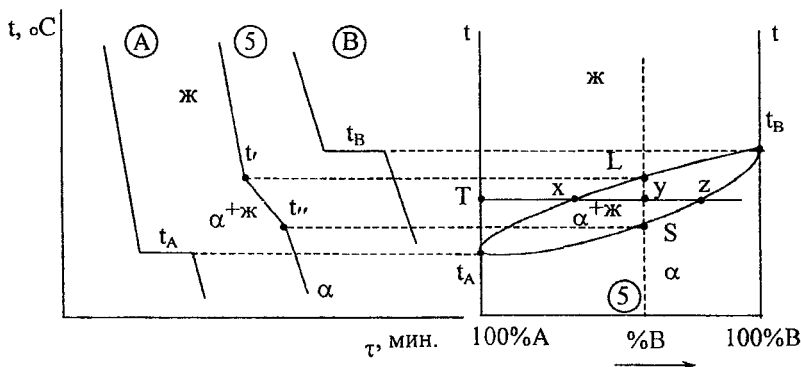
Таким образом, при кристаллизации 3 кг сплава состава 30%Cd и 70%Bi выделится 750 г Bi и 2250 г эвтектики.

б) Сплав Cd–Bi содержит по 50% Cd и Bi (сплав «в» на рисунке). Сколько граммов кадмия выделится из 500 г этого сплава до момента выделения эвтектики?

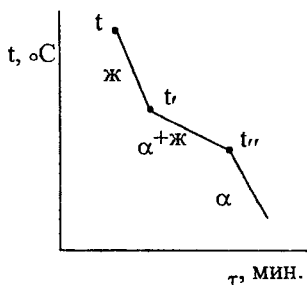
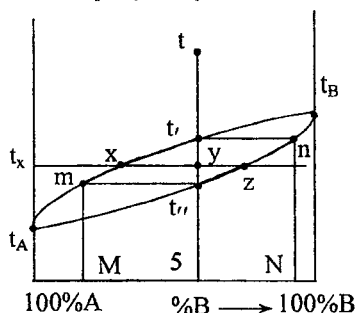
Всего Cd и Bi по 250 г, весь Bi входит в состав эвтектики, т.е. общее количество ее $\frac{250 \cdot 100}{60} = 417$ г. Таким образом, выделится 83 г Cd.

4.2) Диаграмма плавкости системы с неограниченными твердыми растворами

Для систем, дающих диаграмму плавкости подобного типа, характерны полная взаимная растворимость компонентов как в жидком, так и в твердом состоянии. Реальные системы, отвечающие этим условиям: Cu–Ni, Fe–Ni, Bi–Sb, Ag–Au, Feo–MnO и др.



В случае системы с неограниченными твердыми растворами все кривые охлаждения сплавов (за исключением, разумеется, чистых компонентов) не имеют площадок, а лишь два перегиба. Линия $t_A t_B$ – линия ликвидуса, $t_A S t_B$ – линия солидуса. Во всем интервале составов – от А до В – в твердом состоянии присутствуют смешанные кристаллы – твердый раствор α .



Рассмотрим ход кристаллизации сплава состава 5, взятого при температуре t . В интервале $t-t'$ никаких фазовых превращений не наблюдается, температура меняется монотонно. При достижении t' из жидкого сплава начинают кристаллизоваться кристаллы α состава N, т.е. *первые порции твердой фазы обогащены более тугоплавким компонентом*. Таким образом, в равновесии находятся жидкая и твердая фазы различного состава, отсюда и *отсутствие площадок на кривых охлаждения*. При понижении температуры от t' до t'' состав твердой фазы меняется по линии nt'' , а состав жидкой фазы – по линии $t'm$.

Какую бы температуру мы ни взяли, например, t_x в интервале $t'-t''$,

при этой температуре в равновесии находятся твердая фаза состава «z» и жидкая фаза состава «x», т.е. состав их различается.

Правило «рычага» для данного случая: $\frac{M_{\text{ж}}}{M_{\text{тв}}} = \frac{zy}{xu}$.

Поскольку состав твердой фазы в процессе кристаллизации непрерывно меняется, состав слитка по сечению будет неоднородным: периферийные зоны слитка, кристаллизующиеся в первую очередь, будут более тугоплавкими, а центральные – более легкоплавкими.



Это явление носит название *ликвация*. В случае ее нельзя ожидать от слитка нужных механических свойств, отвечающих сплаву исходного состава (5 – на рисунке).

Ликвацию устраняют, проводя так называемый *отжиг*, при котором слиток нагревают до температуры, близкой к температуре солидуса

(но не переходят ее, т.к. в противном случае появится жидкая фаза), и выдерживают при этой температуре длительное время (десятки часов). При отжиге диффузия выравнивает состав слитка по всему сечению, и все нежелательные явления отпадают.

В случае неограниченных твердых растворов между линиями ликвидуса и солидуса расположено поле $\text{ж}+\alpha$, в пределах которого система состоит из двух фаз: жидкого расплава и твердой фазы (смешанных кристаллов компонентов А и В – твердого раствора α). Эта система моновариантна ($C = K - \Phi + 1$, $K = 2$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$), поэтому любой произвольно выбранной температуре соответствуют вполне определенные составы жидкого расплава и смешанных кристаллов: состав жидкой фазы находят на линии ликвидуса, а состав твердой фазы – на линии солидуса.

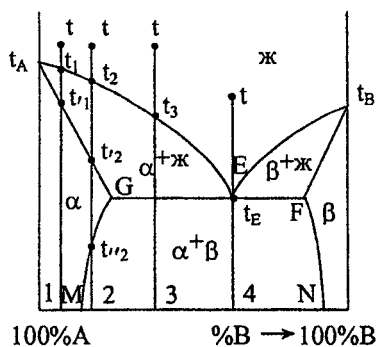
4.3) Диаграммы плавления систем с ограниченными твердыми растворами – с эвтектикой и с перитектикой

Для систем, дающих диаграммы плавления подобного типа, характерно следующее: полная взаимная растворимость компонентов в жидком состоянии и ограниченная – в твердом.

Если твердые растворы образуют *эвтектику*, то точка невариантного равновесия Е лежит ниже температур плавления чистых компонентов, если же *перитектику*, то невариантная точка Р лежит между температурами плавления чистых компонентов.

Примеры реальных систем (с эвтектикой) – Cu–Ag, Pb–Sn; (с перитектикой) – Hg–Cd.

Рассмотрим первый случай – систему А–В с ограниченными твердыми растворами – с эвтектикой.



В системе имеются два твердых раствора: α -раствор компонента В в А, т.е. раствор на основе компонента А, и β -раствор компонента А в В, т.е. раствор на основе компонента В. Максимальная растворимость В в А при температуре эвтектики t_E отвечает точке G, а при комнатной температуре – точке М. Таким образом, линия GM характеризует уменьшение растворимости В в А по мере понижения температуры от эвтектической до комнатной.

Аналогично линия FN – снижение растворимости А в В при понижении температуры от t_E до комнатной.

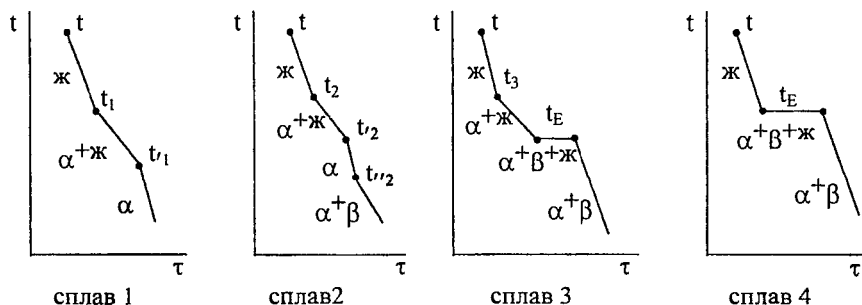
Рассмотрим кривые охлаждения четырех сплавов: 1, 2, 3 и 4.

На кривой охлаждения сплава 1 имеются два перегиба, отвечающих началу и концу выделения кристаллов твердого раствора α .

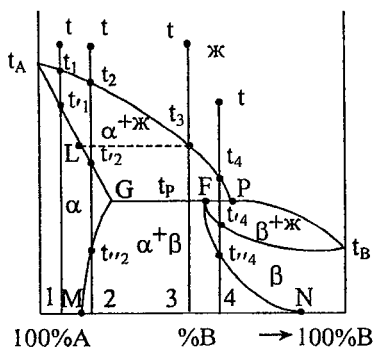
На кривой охлаждения сплава 2 дополнительно наблюдается слабо выраженный перегиб при температуре t''_2 , отвечающий частичному распаду в твердом состоянии кристаллов α с выделением кристаллов твердого раствора β .

Кривая охлаждения сплава 3: при t_3 из жидкой фазы выделяются кристаллы твердого раствора α , жидкая фаза при понижении температуры от t_3 до t_E меняет свой состав по линии t_3E , т.е. обогащается компонентом В. Как только жидкая фаза достигнет состава Е, начинается кристаллизация эвтектики – механической смеси двух твердых фаз – твердого раствора α состава G и твердого раствора β состава F, на кривой охлаждения наблюдается площадка.

Сплав 4 точно отвечает эвтектическому составу, кривая охлаждения его подобна кривой охлаждения чистого компонента.



Рассмотрим диаграмму плавления системы А–В с ограниченными твердыми растворами – с *перитектикой* (точка Р).



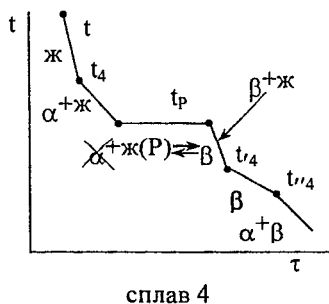
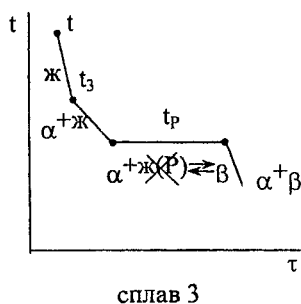
Перитектическое превращение – результат химического взаимодействия ранее выпавшей твердой фазы с жидкой фазой определенного (перитектического) состава. В результате этого взаимодействия образуется новая твердая фаза.

Рассмотрим кривые охлаждения четырех сплавов – 1, 2, 3 и 4.

Кривые охлаждения 1 и 2 полностью соответствуют кривым 1 и 2 для предыдущей диаграммы.

Кривая охлаждения сплава 3: в интервале температур от t до t_3 идет охлаждение жидкой фазы, и температура изменяется монотонно. При температуре t_3 из жидкой фазы выпадают кристаллы твердого раствора α , на кривой охлаждения – перегиб. В интервале температур $t_3 - t_p$ жидкая фаза меняет свой состав по линии t_3P , а твердая фаза по линии LG . Как только жидкая фаза достигнет состава P (перитектического), получает развитие перитектическая реакция: $\alpha(t)_G + ж(P) \rightleftharpoons \beta(t)_F$. В результате этой реакции исчезает жидкая фаза и ниже t_p наблюдается смесь двух твердых фаз – твердых растворов α и β .

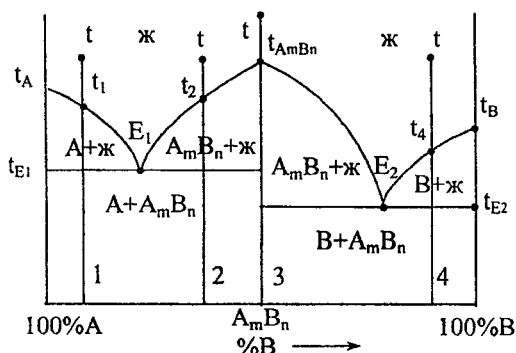
На кривой охлаждения наблюдается площадка, т.к. имеет место неинвариантное превращение: $C = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$.



Для сплава 4 при температуре t_p в результате перитектической реакции: $\alpha(t)_G + ж(P) \rightleftharpoons \beta(t)_F$ исчезает твердый раствор α . В интервале температур $t_p - t'_4$ из жидкой фазы выпадают кристаллы твердого раствора β . От t'_4 до t''_4 происходит охлаждение твердой фазы β , а при t''_4 твердый раствор β частично распадается – с выделением кристаллов твердого раствора α .

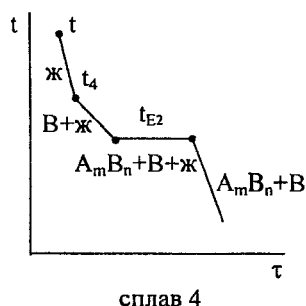
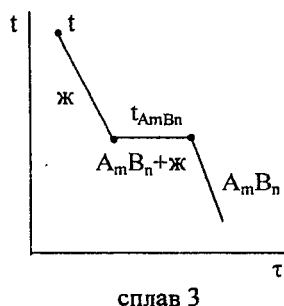
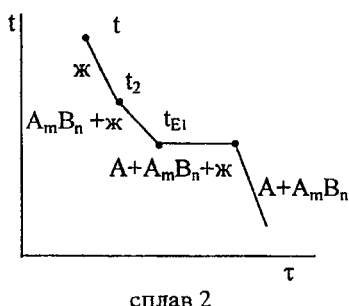
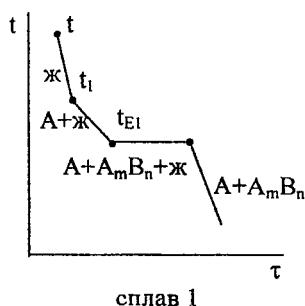
4.4) Диаграмма плавкости системы с устойчивым химическим соединением (с дистектикой)

Устойчивое, плавящееся без разложения химическое соединение A_mB_n (с так называемой **конгруэнтной температурой плавления**) проявляется на диаграмме плавкости в виде максимума. Чем круче максимум, тем устойчивее химическое соединение.



Диаграмму системы А-В можно представить как бы состоящей из двух простейших эвтектических диаграмм, где роль одного из компонентов играет устойчивое химическое соединение A_mB_n .

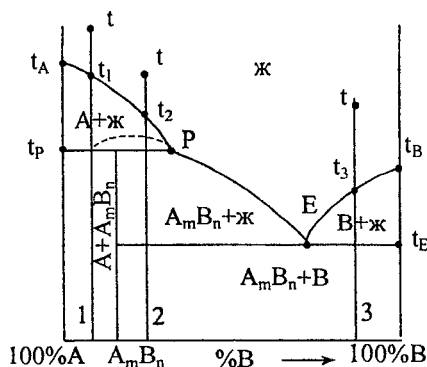
Рассмотрим кривые охлаждения четырех сплавов – 1, 2, 3, 4, при этом сплав 3 отвечает точно составу соединения A_mB_n .



4.5) Диаграмма плавления системы с неустойчивым химическим соединением (со «скрытым» максимумом)

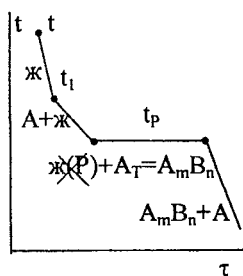
Химическое соединение A_mB_n разлагается ниже температуры плавления, т.е. имеет *инконгруэнтную температуру* плавления.

На диаграмме имеются две точки невариантного равновесия – Р и Е.

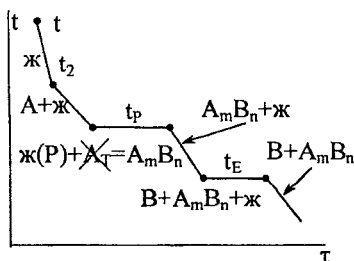


Пунктиром показан «скрытый» максимум – так выглядела бы диаграмма, если бы соединение $A_m B_n$ плавилось без разложения.

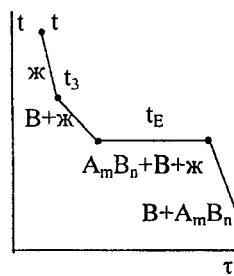
Рассмотрим кривые охлаждения трех сплавов – 1, 2 и 3.



сплав 1



сплав 2



сплав 3

Кривая охлаждения сплава 1: первоначально при t_1 выпадают кристаллы компонента А, жидкая фаза меняет свой состав в интервале температур t_1 – t_P по линии t_1P ; при достижении жидкой фазой состава Р получает развитие перитектическая реакция $A_{ТВ} + ж(P) = A_m B_n$, в результате чего жидкая фаза исчезает.

Для сплава 2 при t_P по перитектической реакции $A_{ТВ} + ж(P) = A_m B_n$ исчезают кристаллы компонента А, далее в интервале t_P – t_E из жидкой фазы выпадают кристаллы $A_m B_n$, а при достижении жидкой фазой состава Е происходит кристаллизация эвтектики $A_m B_n + B$. На кривой охлаждения сплава 2 наблюдается две площадки – при t_P и t_E .

На кривой охлаждения сплава 3 наблюдаются перегиб при t_3 – начало выделения кристаллов компонента В и площадка при t_E – кристаллизация эвтектики $B + A_m B_n$.

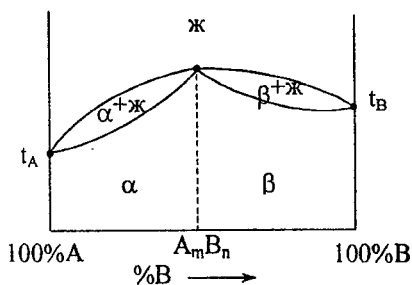
Химические соединения между металлами (с конгруэнтной и с инконгруэнтной точками плавления) – *интерметаллические соединения*. Они могут отвечать обычным правилам валентности – CuZn , AgLi , Ag_3In и др., но могут иметь и необычный состав – AgCd , Ag_5Cd_8 , Na_5Pb_8 , Cu_5Sn , Cu_9Al_4 и др.

Согласно Тамману, элементы одной и той же подгруппы не дают между собой интерметаллидов.

Согласно Юм-Розери, интерметаллиды образуются преимущественно при таких количествах компонентов, при которых отношение общего числа валентных электронов решетки к общему количеству атомов равно дробям: $3/2$, $21/13$ и $7/4$. Например, у Cu_5Sn число валентных электронов равно $5 \cdot 1 + 1 \cdot 4 = 9$, а число атомов 6, отношение $9/6 = 3/2$. У Cu_9Al_4 : $9 \cdot 1 + 4 \cdot 3 = 21$, атомов 13; $21/13$.

4.6) Дальтониды и бертоллиды. Фазы постоянного и переменного состава

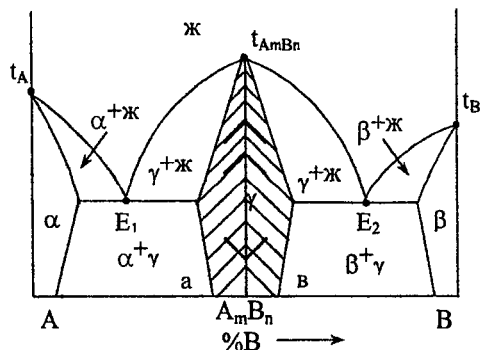
Ранее был рассмотрен случай, когда устойчивое химическое соединение образовывало эвтектики с компонентами А и В. Химическое соединение A_mB_n и образующие его компоненты могут быть также неограниченно взаимно растворимы в твердом состоянии (см. рисунок).



Возможна также ограниченная взаимная растворимость в твердом состоянии химического соединения и компонентов (см. рисунок).

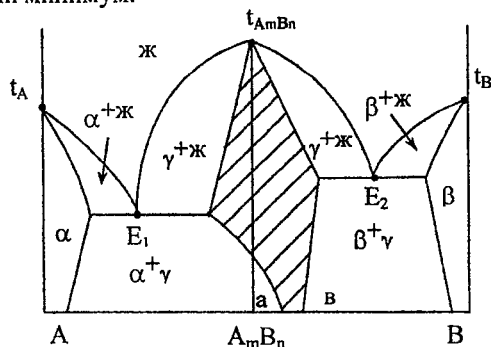
На диаграмме состояния с устойчивым соединением, дающим эвтектики с компонентами А и В, A_mB_n отвечает постоянному составу, это *дальтонид*.

На рисунке границы гомогенности фазы (ав) простираются в обе стороны от геометрической линии – вертикали, отвечающей составу A_mB_n . Область гомогенности – это тот интервал составов, в котором изменение состава фазы не ведет к появлению еще одной фазы.



Фаза переменного состава — твердый раствор А или В в A_mB_n (твердый раствор γ в интервале «а-в»), следовательно A_mB_n — соединение, на котором основана фаза.

Если состав соединения, на котором основывается фаза переменного состава, лежит в пределах ее области гомогенности, то такая фаза и носит название *дальтоновой фазы переменного состава*. В этом случае на кривых «состав — свойство» наблюдается в области дальтоновской точки максимум или минимум.



Может быть и такой случай, когда состав соединения A_mB_n , на котором основана фаза, лежит вне пределов области гомогенности фазы. Такая фаза переменного состава носит название *бертоллидовой*, или *бертоллида*.

На кривых «состав — свойство» в пределах области гомогенности максимум или минимум в этом случае не наблюдается.

Наконец, возможен и такой случай, когда для фазы переменного состава вообще невозможно установить состав химического соединения, на котором основана фаза. Например, карбид тантала имеет область гомогенности от $TaC_{0,58}$ до TaC . В этих границах все составы практически равноправны, дальтоновской точки нет, и нет, следовательно, физических оснований полагать, что один из произвольно выбранных составов, например, TaC , и есть именно тот, на котором основана фаза. В пределах области гомогенности лежат и другие составы с целочисленными индексами, например, Ta_5C_4 , Ta_4C_3 , Ta_3C_2 , тоже не отличающиеся никакими особыми свойствами.

Бертоллидные фазы, ранее упомянутые, называют *бертоллидами в узком смысле слова* (или бертоллидами по Н.С. Курнакову), они образуются немногими элементами.

Фазы типа TaC_x Б.Ф. Ормонт предложил называть *бертоллидами в широком смысле слова*: к ним относятся многие карбиды, нитриды, оксиды, сульфиды, селениды, гидриды. *Эти фазы переменного состава являются особым типом химических соединений.* Однако целесообразно отнести к химическим соединениям лишь те фазы переменного состава, которые резко отличаются по строению и свойствам от исходных веществ.

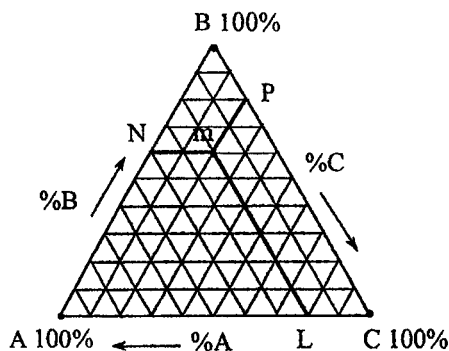
Уточним, с учетом вышесказанного, понятие «химическое соединение» (по Б. Ормонту): химические соединения – это сложные вещества, существующие в виде *фаз постоянного состава* (молекулярные и др. структуры); *дальтоновских точек фаз переменного состава, фаз переменного состава*, не имеющих дальтоновских точек, но резко (скачком) отличающихся по строению (и свойствам) от исходных простых веществ.

Фаза переменного состава, образующаяся, например, при растворении водорода в палладии, с сохранением исходной решетки металла и постепенным изменением свойств – с такими ограничениями не является химическим соединением.

Согласно Н.С. Курнакову, носителем свойств соединения в твердом состоянии является не молекула, а фаза.

5) Диаграммы плавкости тройных систем

В трехкомпонентных системах при постоянстве давления максимальное число сосуществующих фаз равно четырем: $C = K - \Phi + 1$; $C = 0$;
 $0 = 3 - \Phi + 1$, $\Phi = 4$.



Концентрации всех компонентов изображаются при помощи равностороннего треугольника. Вершины треугольника соответствуют чистым веществам – A, B, C; стороны треугольника – двухкомпонентные системы.

Для того, чтобы определить содержание компонентов в сплаве состава «m», нужно через эту точку провести линии, параллельные сторонам треугольника.

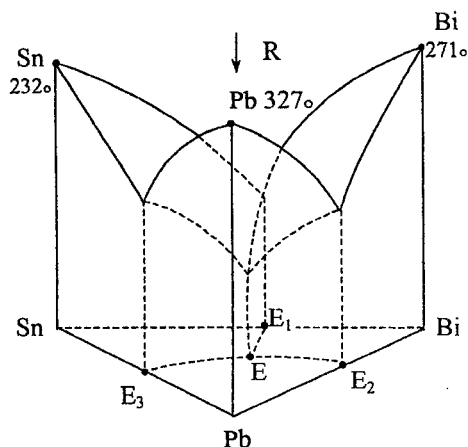
Сумма mN, mP и mL есть постоянная величина, не зависящая от положения точки, и равная стороне, т.е. 100%. Отрезок mP отвечает содержанию компо-

нента А ($mP = LC$), mN – компонента С ($mN = BP$), mL – компонента В ($mL = AN$).

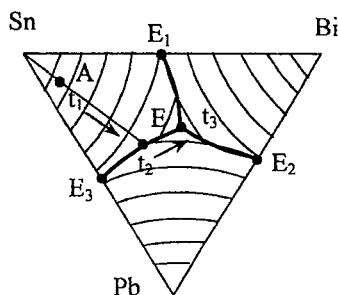
Линии, параллельные стороне треугольника, дают составы с постоянным содержанием одного компонента. Линии, соединяющие вершины треугольника с противолежащими сторонами, отвечают составам сплавов с постоянным отношением концентраций двух компонентов.

Рассмотрим в качестве примера простейшую тройную диаграмму Bi–Sn–Pb. Температуры плавления: Bi – 271°C , Sn – 232°C , Pb – 327°C . В системе имеется тройная эвтектика – 52,5% Bi, 32% Pb, 15,5% Sn; температура плавления эвтектического сплава 96°C .

Тройная диаграмма плавкости представляет собой объемную фигуру – призму, боковые грани которой – бинарные эвтектические системы Bi–Sn, Sn–Pb, Bi–Pb. В тройной системе Bi–Sn–Pb не происходит образования соединений между компонентами, а также нет твердых растворов и расслоения в жидкой фазе.



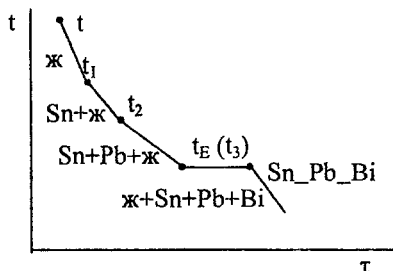
Чаще всего пользуются проекцией такой диаграммы на плоскость (вид по стрелке R):



- E_1 – точка эвтектики Bi–Sn;
- E_1E – линия двойной эвтектики Bi–Sn;
- E_2 – точка эвтектики Bi–Pb;
- E_2E – линия двойной эвтектики Bi–Pb;
- E_3 – точка эвтектики Sn–Pb;
- E_3E – линия двойной эвтектики Sn–Pb;
- E – точка тройной эвтектики Bi–Sn–Pb.

На полях кристаллизации нанесены изотермы – линии равных температур.

Рассмотрим ход кристаллизации сплава состава А. Вначале из жидкой фазы при температуре t_1 выделяется олово, соотношение между Pb и Bi остается постоянным, состав жидкой фазы меняется по линии, проходящей через вершину Sn треугольника. По достижении жидкой фазой состава, отвечающего двойной эвтектике Sn-Pb, при t_2 начинается кристаллизация эвтектики Sn-Pb.



Состав жидкой фазы меняется по линиям, указанным стрелками (принцип «катящейся капли»). Окончание кристаллизации – выделение эвтектики Bi-Sn-Pb при температуре $t_E (t_3)$. Кривая охлаждения сплава состава А представлена на рисунке.

VIII Основы электрохимии

Электрохимия – область физической химии, охватывающая химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока, либо вызванные действием электрического тока.

Большая группа химических реакций, а именно реакции окисления – восстановления, связана с перемещением или смещением электронов, поэтому в принципе эти реакции могут быть использованы для получения электрического тока (направленного перемещения электронов).

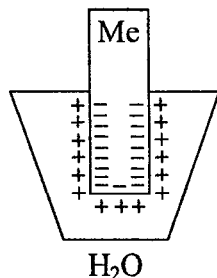
Если реакцию окисления-восстановления провести просто в пробирке, то движение электронов будет хаотичным, результирующая этого движения (ток) будет равна нулю, а вся энергия реакции выделится в виде теплоты.

Для получения электрического тока реакция должна быть проведена таким образом, чтобы процессы окисления и процессы восстановления были бы территориально разобщены – проводились на разных электродах. Потенциалы электродов вследствие этого будут различаться и по величине, и по знаку. Возникнет разность потенциалов, что и приведет к направленному перемещению электронов – к возникновению электрического тока.

1) Электродные потенциалы. Возникновение скачка потенциала на поверхности раздела «металл-раствор». Равновесный потенциал

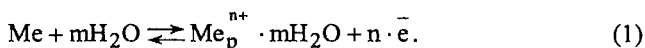
В электрохимии электродом называется проводник первого рода, погруженный в раствор электролита в условиях прохождения через него тока.

В объеме металла устанавливается подвижное равновесие $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + n \cdot \bar{e}$. Очевидно, что это равновесие имеет место и на поверхности металлического электрода. При погружении электрода в чистую воду катионы металла гидратируются полярными молекулами воды и переходят в раствор: $Me^{n+} + mH_2O \rightleftharpoons Me_p^{n+} \cdot mH_2O$.



Поверхность электрода заряжается отрицательно за счет оставшихся на нем электронов, вследствие чего перешедшие в раствор гидратированные катионы не могут отойти от электрода и остаются вблизи него, создавая в совокупности с электронами так называемый **двойной электрический слой**. Пограничный слой жидкости заряжается положительно, поверхность металла – отрицательно, образуется своего рода конденсатор, состоящий из двух противоположно заряженных обкладок. Возникает скачок электрического потенциала – **электродный потенциал**.

Просуммировав обе выше написанные реакции, получим:



Толщина двойного слоя в растворе зависит от концентрации раствора, от температуры, заряда металла, колеблясь от нескольких ангстрем до микрона.

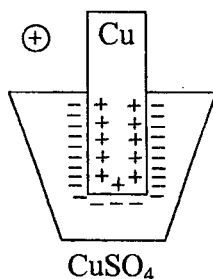
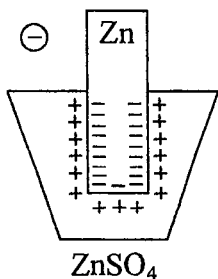
Переход ионов металла в раствор – **процесс окисления**, обратный процесс – превращение гидратированных ионов металла в атомы – **восстановление**. Потенциал, отвечающий состоянию равновесия, когда скорость перехода ионов в раствор равна скорости их осаждения – **равновесный потенциал**.

Для всех металлов, погружаемых в чистую воду, **качественно** наблюдается одинаковая картина: металл заряжается **отрицательно**, прилегающий слой жидкости – **положительно**. **Количественно** же наблюдаются значительные различия, обусловленные различием в энергии связи катионов металлов в их кристаллических решетках и различием в энергии гидратации ионов.

Рассмотрим погружение металлов (активного и неактивного) в растворы их солей: Zn – в раствор $ZnSO_4$, Cu – в $CuSO_4$.

Поскольку в уравнении (1) концентрация ионов металла при погружении его в раствор соли изменится, равновесие сместится и установится вновь при другом значении потенциала. Активный металл (цинк) посылает большое число ионов в раствор, равновесная концентрация его ионов трудно дос-

тижима, и поэтому он всегда в растворе своей соли будет заряжаться *отрицательно*.

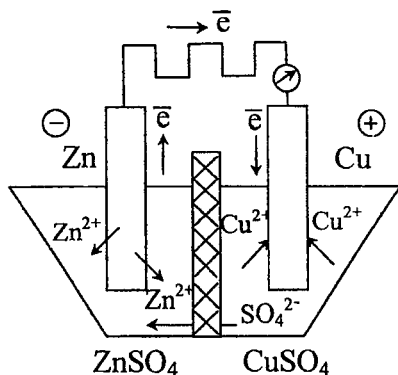


Для неактивного металла (меди) равновесная концентрация ионов очень мала, вследствие чего избыток катионов меди адсорбируется поверхностью электрода, сообщая ему *положительный заряд*, а оставшиеся в растворе анионы SO_4^{2-} создают отрицательный заряд у прилегающего к электроду слоя электролита.

2) Теория гальванического элемента

2.1) Медно-цинковый элемент Якоби-Даниэля

Гальванический элемент – любое устройство, дающее возможность получать электрический ток за счет проведения той или иной химической реакции.



Рассмотрим систему, в которой медь и цинк в виде пластинок помещены в растворы своих солей, разделенных пористой керамической перегородкой – *диафрагмой*. При разомкнутой внешней цепи на обоих электродах устанавливаются равновесные потенциалы, различающиеся по величине и по знаку. При замыкании внешней цепи на некоторое сопротивление электроны от цинкового электрода получают возможность перемещаться

по внешнему проводнику к медному электроду.

Равновесие (1) $\text{Me} + m\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Me}_p^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O} + n \cdot \bar{e}$ на цинковом электроде нарушается, и для пополнения убыли электронов получает развитие процесс: $(-) \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$, при этом в раствор переходят ионы Zn^{2+} .

Электроны, приходящие к медному электроду, восстанавливают ионы Cu^{2+} по реакции: $(+) \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$. Равновесие (1) нарушается и на медном электроде, поэтому из раствора к медному электроду поступают все новые порции Cu^{2+} .

Таким образом, в системе получают развитие два территориально разобщенных процесса:

на отрицательном электроде – $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$ (окисление);

на положительном электроде – $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ (восстановление).

Суммарная реакция $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$, а в молекулярной форме: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}^0$.

Гальванический элемент, основанный на такой реакции, был предложен русским ученым Б.С. Якоби. Создателем этого элемента является также и английский ученый Даниэль.

В связи с восстановлением катионов Cu^{2+} у медного электрода накапливается избыток анионов SO_4^{2-} , а у цинкового электрода, вследствие перехода в раствор ионов Zn^{2+} , ощущается недостаток SO_4^{2-} .

Избыточные анионы SO_4^{2-} через керамическую полупроницаемую перегородку начинают перемещаться от «плюса» к «минусу», обеспечивая тем самым электронейтральность растворов в обоих отделениях. Цепь, таким образом, замыкается.

Причина возникновения электрического тока – разность потенциалов, возникающих на пластинках цинка и меди. Максимальная разность потенциалов, отвечающая обратимым условиям работы гальванического элемента, – *электродвижущая сила (ЭДС) элемента*. Очевидно, чем больше ЭДС, тем энергичнее протекает в элементе реакция окисления-восстановления.

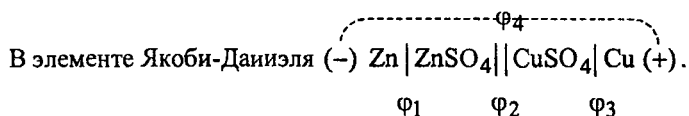
Гальваническая цепь – последовательная совокупность всех скачков потенциала на различных поверхностях раздела, отвечающих данному гальваническому элементу.

ЭДС гальванического элемента равна алгебраической сумме отдельных скачков потенциалов на границах раздела фаз, образующих элемент.

Гальваническая цепь медно-цинкового элемента записывается следующим образом: $(-) \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu} (+)$.

Условились слева записывать отрицательный электрод, на котором идет окисление, справа – положительный, на котором идет восстановление. Граница «электрод-электролит» обозначается одной вертикальной чертой, двумя чертами обозначается граница двух электролитов, на которой устранен (или значительно снижен) диффузионный потенциал. Электроны перемеща-

ются по внешнему проводнику слева направо, и в том же направлении переносятся ионами положительное электричество внутри элемента. При такой записи гальванической цепи ЭДС элемента всегда считается положительной, поскольку эта запись отвечает направлению самопроизвольного протекания реакции, сопровождающегося уменьшением изобарно-изотермического потенциала.



φ_1 и φ_3 – скачки потенциалов на границах «электрод-электролит», φ_2 – на границе двух электролитов (диффузионный скачок, обусловленный различной подвижностью ионов), φ_4 – на границе двух металлов. Величиной φ_2 можно пренебречь.

$$E = \varphi_1 + \cancel{\varphi_2} + \varphi_3 + \varphi_4.$$

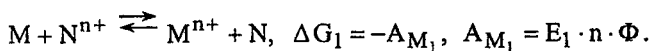
Согласно исследованиям академика А.Н. Фрумкина, вклад в величину ЭДС элемента скачков φ_1 и φ_3 , с одной стороны, и φ_4 , с другой, – примерно одинаков.

2.2) Термодинамика гальванического элемента

ЭДС гальванического элемента зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации и температуры.

Влияние природы реагирующих веществ.

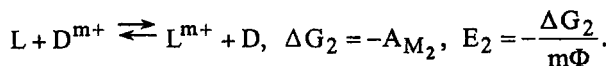
Пусть в гальваническом элементе протекает реакция 1:



$$\Delta G_1 = -E_1 \cdot n \cdot \Phi, \quad E_1 = -\frac{\Delta G_1}{n\Phi}.$$

Здесь A_{M_1} – максимальная полезная работа реакции (электрическая работа).

При протекании реакции 2 имеем:



При наличии исходных термохимических данных можно рассчитать ЭДС, отвечающую той или иной реакции. В зависимости от *природы веществ*, вступающих в реакцию, величина ЭДС будет меняться.

Влияние температуры на ЭДС элемента.

Уравнение Гиббса-Гельмгольца: $\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$. Сделаем подста-

новки в это уравнение: $\Delta G = -En\Phi$, $\Delta H = -\bar{Q}_P$; $-En\Phi = -\bar{Q}_P - Tn\Phi \frac{dE}{dT}$,

$\bar{Q}_P = En\Phi - Tn\Phi \frac{dE}{dT}$. Обозначим второе слагаемое через $q = -Tn\Phi \frac{dE}{dT}$, полу-

чаем

$\bar{Q}_P = A + q$, поскольку $A = E \cdot n \cdot \Phi$.

$\bar{Q}_P$ – теплота реакции, которая выделяется или поглощается при ее необратимом проведении (например, в калориметре). Если же реакция протекает обратимо в гальваническом элементе, то часть энергии реакции превращается в электрическую работу A , а часть q остается в виде теплоты в элементе. Чем ближе протекание реакции в элементе к условиям обратимости, тем большая часть ΔG превращается в работу; q , таким образом, характеризует *связанную энергию*, определяет количество теплоты, неизбежно выделяющейся или поглощающейся при обратимой работе элемента.

Поскольку $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S$, $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -n\Phi \frac{dE}{dT}$, то $\Delta S = n\Phi \frac{dE}{dT}$. Та-

ким образом, определив температурный градиент ЭДС, можно вычислить изменение энтропии для реакции, протекающей в элементе.

Если при работе элемента теплота выделяется, т.е. $q > 0$, то из $q = -Tn\Phi \frac{dE}{dT}$ следует, что $\frac{dE}{dT} < 0$, ЭДС с ростом температуры уменьшается.

$A = En\Phi < \bar{Q}_P$. При работе элемента теплота q выделяется и нагревает элемент. Пример такого элемента: $(-) \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu} (+)$.

Если $q < 0$, то, очевидно, $\frac{dE}{dT} > 0$, т.е. ЭДС растет с ростом температуры. В данном случае $En\Phi > \bar{Q}_P$, электрическая работа больше теплового эффекта реакции, и элемент во время работы отнимает тепло от окружающей среды, а если этому препятствует тепловая изоляция, то элемент охлаждается. Пример такого элемента: $(-) \text{Pb} | \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 || \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 | \text{Cu} (+)$.

Для гальванических элементов, служащих в качестве эталонов при электрических измерениях, подбирают такие реакции, в которых q весьма мало, и $\frac{dE}{dT} \rightarrow 0$. Для стандартного (нормального) элемента Вестона $E = 1,0183 - 0,0000406(t - 20^\circ)$, т.е. практически ЭДС от температуры не зависит. Этот элемент составлен по схеме: $(-) \text{Cd} | \text{CdSO}_4, \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg} (+)$, реакция, протекающая в нем: $\text{Cd} + 2\text{Hg}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{Hg}$.

Зависимость ЭДС от концентрации реагирующих веществ.

Пусть в гальваническом элементе протекает реакция $A + B = 2D$, изотерма этой реакции $\Delta G = -RT \ln K_C + RT \ln \frac{C_D^2}{C_A \cdot C_B}$. Сделаем подстановку $\Delta G = -n\Phi$ и поделим обе части уравнения на $-n\Phi$, получаем:

$$E = \frac{RT}{n\Phi} \ln K_C - \frac{RT}{n\Phi} \ln \frac{C_D^2}{C_A \cdot C_B}.$$

Первое слагаемое при постоянстве T есть величина постоянная, обозначим ее через E^0 , получаем:

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\Phi} \ln \frac{C_D^2}{C_A \cdot C_B}.$$

Здесь E^0 – стандартная ЭДС элемента, она отвечает случаю равенства единице концентраций всех участвующих в реакции веществ, т.е. стандартному изменению свободной энергии реакции ΔG^0 .

Для температуры 25°C (298 K) имеем:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_D^2}{C_A \cdot C_B} \text{ – уравнение Нернста.}$$

3) Водородный электрод. Понятие о стандартных потенциалах.

Ряд напряжений

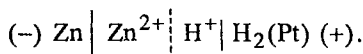
Потенциал отдельно взятого электрода (*абсолютный электродный потенциал*) в настоящее время нельзя определить экспериментально или рассчитать. Опытным путем можно определить лишь *разность потенциалов* между данным электродом и эталонным электродом, потенциал которого условно считают равным нулю. В качестве такого нулевого электрода принят *нормальной водородный электрод*. Он имеет следующее устройство: в стеклянный сосуд сложной формы залит раствор серной кислоты с $[H^+] \approx 1 \text{ г-ион/л}$ и в него опущена платиновая пластинка, покрытая мелкоизмельченной губчатой платиной – *платиновой чернью*. Снизу в сосуд под давлением 1 атм подается газообразный водород, омывающий платину и растворяющийся в ней. Насыщенная водородом платина начинает вести себя в электрохимическом отношении как водородный электрод, т.е. на границе «электрод-электролит» имеет место равновесие: $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$. Активность ионов

$\alpha_{H^+} \cong 1$. Скачок потенциала на границе $H_2/2H^+$ имеет определенную величину, которую и *принимают условно равной нулю*: $\varphi_H^0 = 0$.

Таким образом, за условную величину, характеризующую потенциал данного электрода, принимают ЭДС гальванического элемента, составленного из этого электрода и нормального водородного электрода. Эту величину называют электродным потенциалом данного электрода φ .

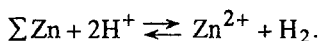
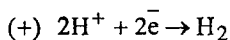
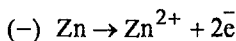
Электродному потенциалу присваивается знак, одинаковый со знаком его заряда по отношению к нормальному водородному электроду (н.в.э.).

Рассмотрим гальваническую цепь, составленную из цинкового электрода и н.в.э.:



Активность ионов цинка $\alpha_{Zn^{2+}}$, активность водорода $\alpha_{H^+} = 1$.

Процессы в элементе:



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{Zn^{2+}} \cdot \alpha_{H_2}}{\alpha_{Zn} \cdot \alpha_{H^+}^2}.$$

Активность металлического цинка равна 1, а активности газообразного водорода и ионов водорода также равны 1, так как взят н.в.э.: $\alpha_{Zn} = 1$,

$\alpha_{H_2} = 1$, $\alpha_{H^+} = 1$. $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{Zn^{2+}}$. Цинк заряжается отрицательно по отношению к н.в.э., следовательно, электродный потенциал цинка равен ЭДС

цинково-водородного элемента с обратным знаком: $\varphi_{Zn} = \varphi_{Zn}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{Zn^{2+}}$,

где $\varphi_{Zn} = -E$, $\varphi_{Zn}^0 = -E^0$, знак перед множителем логарифма изменен с «минуса» на «плюс».

φ_{Zn}^0 – электродный потенциал цинка при активности ионов его в растворе $\alpha_{Zn^{2+}} = 1$, это – *нормальный, или стандартный, потенциал цинка*.

Стандартный потенциал металла – это ЭДС гальванического элемента, состоящего из данного электрода, погруженного в раствор, где активность ионов металла равна 1, и из стандартного водородного электрода (н.в.э.).

Для достаточно разбавленных растворов активность в уравнении можно заменить концентрацией. Полученное уравнение для $T = 298 \text{ K}$ носит название *уравнения Нерста*:

$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}].$$

Если расположить все металлы в ряд по алгебраической величине их нормальных (стандартных) электродных потенциалов, получим так называемый **ряд напряжений**.

Отрицательный потенциал принадлежит тем электродам, которые заряжаются отрицательно по отношению к н.в.э. На этих электродах при работе элемента в паре с н.в.э. ионы металлов переходят с электрода в раствор.

Положительный потенциал означает, что по отношению к н.в.э. данный электрод заряжается положительно и при работе соответствующего элемента ионы металла переходят из раствора на электрод.

Обратимся вновь к **водородному электроду**. На границе электрод-электролит устанавливается равновесие $\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{e}^-$. Потенциал электрода:

$$\varphi_{\text{H}} = \varphi_{\text{H}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{H}^+] = \varphi_{\text{H}}^0 - 0,059 \text{pH}. \text{ Поскольку } \varphi_{\text{H}}^0 = 0, \varphi_{\text{H}} = -0,059 \text{pH},$$

т.е. по потенциалу водородного электрода можно измерить водородный показатель раствора pH.

ЭДС гальванического элемента всегда положительна. Для подсчета ее из потенциала более положительного электрода вычитают потенциал менее положительного. Для медно-цинкового элемента можно написать следующее уравнение (если проигнорировать диффузионный скачок потенциала на границе двух растворов):

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Cu}^{2+}] - \frac{RT}{nF} \ln[\text{Zn}^{2+}] = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]};$$

$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,763 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,34 \text{ В}$. Стандартное значение ЭДС, если концентрации $[\text{Cu}^{2+}]$ и $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$: $E^0 = 0,34 - (-0,763) = 1,103 \text{ В}$.

Экспериментальное значение $E^0 = 1,087 \text{ В}$, т.к. при подсчете не был учтен диффузионный скачок потенциала (0,016 В).

Чем больше различаются металлы по величинам своих электродных потенциалов (дальше отстоят друг от друга в ряду напряжений), тем больше ЭДС гальванического элемента, построенного из этих металлов.

4) Типы электродов и цепей

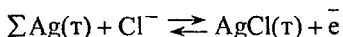
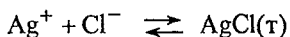
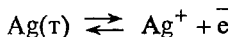
Различают три разновидности так называемых **химических электродов**. Это электроды первого, второго и третьего рода.

Электроды первого рода – металлы, погруженные в растворы своих солей: $\text{Me} | \text{Me}^{n+}$.

$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Me}^{n+}}, \text{ т.е. потенциалопределяющими ионами являются катионы металлов.}$$

Электроды второго рода – металл погружен в насыщенный раствор своей малорастворимой соли, к которой добавлена другая соль с тем же анионом, но хорошо растворимая, например, $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}$.

Процессы на электроде:



$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Cl}^-}, \text{ т.е. потенциалопределяющими ионами являются анионы } \text{Cl}^-.$$

Знак «минус» в формуле для φ использован потому, что получение аниона Cl^- есть результат протекания процесса **восстановления**: $\text{Cl} + \bar{e} \rightarrow \text{Cl}^-$, а не окисления, как в случае: $\text{Me} - n \cdot \bar{e} \rightarrow \text{Me}^{n+}$.

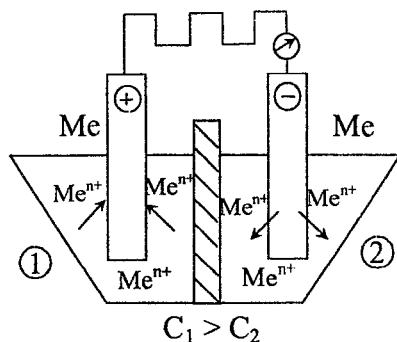
Электроды третьего рода (газовые электроды).

Известны водородный, кислородный и хлорный электроды. Если устройство двух первых аналогично, то в случае хлорного электрода используют спектрально-чистый графит, насыщаемый газообразным хлором.

$$\text{Для водородного электрода } \frac{1}{2} \text{H}_2 - \bar{e} \rightleftharpoons \text{H}^+, \quad \varphi_{\text{H}} = \varphi_{\text{H}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}},$$

т.е. потенциал газового электрода зависит как от активности ионов (катионов или анионов) в растворе, так и от парциального давления газа.

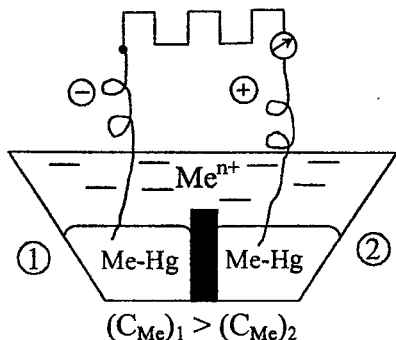
Помимо перечисленных химических электродов, из которых могут быть составлены химические цепи, существуют также концентрационные цепи и амальгамные электроды и цепи.



Концентрационная цепь. В керамический сосуд, разделенный полупроницаемой перегородкой на два отделения 1 и 2, помещены два одинаковых металлических электрода и залиты растворы, содержащие ионы Me^{n+} , но в различной концентрации.

При замыкании внешней цепи в обоих отделениях получают развитие процессы, приводящие в конечном итоге к выравниванию концентраций.

В отделении 1: $\text{Me}^{n+} + n \cdot \bar{e} \rightarrow \text{Me}^0$, в отделении 2: $\text{Me} - n \cdot \bar{e} \rightarrow \text{Me}^{n+}$, т.е. в левом отделении концентрация Me^{n+} уменьшается за счет протекания процесса восстановления, это — *положительный электрод*; в правом отделении концентрация Me^{n+} увеличивается за счет протекания процесса окисления, это *отрицательный электрод*. ЭДС элемента: $E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}$.



Амальгамные электроды и цепи.

Амальгама — сплав металла со ртутью, остающийся жидким при комнатной температуре.

В керамический сосуд, разделенный сплошной токонепроводящей перегородкой, не доходящей до верха сосуда, на два отделения, залиты амальгамы с различной концентрацией металла и электролит, содержащий ионы Me^{n+} .

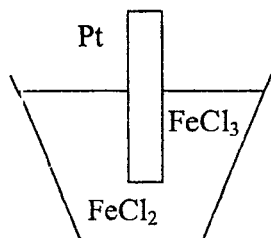
При работе элемента в отделении 1 протекает процесс окисления: $(\text{Me} - \text{Hg}) - n \cdot \bar{e} \rightarrow \text{Me}^{n+} + \text{Hg}$, т.е. электрод имеет знак «минус», в отделении 2 — процесс восстановления: $\text{Me}^{n+} + n \cdot \bar{e} + \text{Hg} \rightarrow (\text{Me} - \text{Hg})$, электрод имеет знак «плюс». ЭДС элемента: $E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(C_{\text{Me}})_1}{(C_{\text{Me}})_2}$.

И при работе концентрационного, и при работе амальгамного элемента процессы продолжают до выравнивания концентраций электролитов или амальгам.

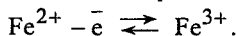
4.1) Окислительно-восстановительные электроды и цепи

В принципе любой электрод в электрохимии является окислительно-восстановительным, однако этот термин применяется к электродам или цепям только в тех случаях, если материал электродов не изменяется, а служит лишь источником или приемником электронов, получаемых или отдаваемых веществами, восстанавливающимися или окисляющимися на поверхности электродов.

Эти электроды, следовательно, не обменивают с раствором ни катионов, ни анионов, а только обеспечивают подвод и отвод электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей в растворе между растворенными веществами.



Пластика платины помещена в раствор, содержащий FeCl_2 и FeCl_3 . У поверхности Pt устанавливается равновесие:



Если подсоединить Pt к другому электроду, то в возникшем гальваническом элементе, реакция $\text{Fe}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ будет протекать

направо (окисление), если второй электрод *более положительнее* по отношению к окислительно-восстановительному электроду, который таким образом, становится «минусом» гальванического элемента. Если же второй электрод *более отрицательнее*, чем Pt-электрод, то на последнем получает развитие процесс восстановления: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

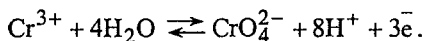
Продукты и окисления, и восстановления остаются в растворе, а не выделяются на электродах.

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 + \frac{RT}{\Phi} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Имеются *таблицы нормальных (или стандартных) окислительно-восстановительных потенциалов*.

Каждый данный электрод при сочетании его с ниже расположенным электродом (обладающим, следовательно, более положительным потенциалом) является отрицательным электродом гальванического элемента, и на нем протекает процесс окисления, а на втором электроде («плюсе») – процесс восстановления.

При протекании реакции окисления-восстановления с участием ионов водорода окислительно-восстановительный потенциал зависит от концентрации (активности) H^+ в растворе:

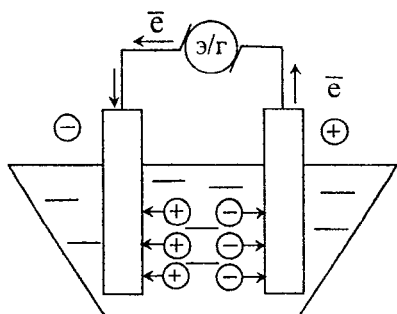


$$\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{CrO}_4^{2-}} = \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{CrO}_4^{2-}}^0 + \frac{RT}{3\Phi} \ln \frac{[\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Cr}^{3+}]}.$$

5. Электролиз

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

5.1) Общие положения



В сосуд залит раствор электролита и опущены два электрода, соединенные с источником постоянного тока. До включения постоянного тока (поляризации электродов) движение ионов в растворе было хаотичным, беспорядочным. Источник постоянного тока после подключения как бы откачивает электроны от анода (+) и нагнетает их к катоду (–).

К катоду подходят положительно заряженные ионы и получают у него недостающие электроны, т.е. *восстанавливаются*. У анода отрицательно заряженные ионы отдают электроны, т.е. окисляются.

Таким образом, сущность электролиза: на катоде (–) идет процесс восстановления, на аноде (+) – процесс окисления.

Примеры анодных процессов:

- 1) $\text{Cl}^- - \bar{e} \rightarrow \text{Cl}$, $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$;
- 2) $\text{Cu} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$;
- 3) $\text{Fe}^{2+} - \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

Различают первичный (электронный) процесс, например, окисление иона Cl^- , и вторичный (химический) процесс: получение молекулярного хлора.

Примеры катодных процессов:

- 1) $\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{H}$ (первичный процесс), $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ (вторичный);
- 2) $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^0$;
- 3) $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (неполное восстановление).

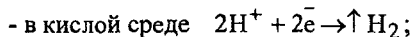
5.2) Последовательность разряда ионов в водных растворах

Вода частично ионизирована: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, поэтому при электролизе водных растворов солей ионы H^+ и OH^- могут также принимать участие в электродных процессах.

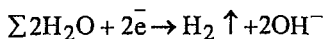
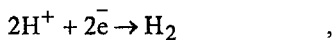
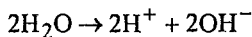
На катоде в первую очередь восстанавливается тот катион, потенциал которого более положительнее. Все металлы в ряду напряжений можно условно разбить на три группы.

Первая группа – с наименьшей алгебраической величиной стандартного электродного потенциала φ^0 : от Li до Al (включительно), от $-3,045$ В до $-1,66$ В.

При электролизе водных растворов, содержащих катионы металлов первой группы (не путать с первой группой системы элементов Менделеева!!) катионы металлов восстановиться не могут, идет восстановление катионов водорода ($\varphi^0 = 0$):

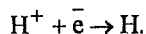
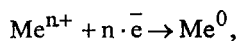


– в щелочной или нейтральной среде процесс протекает сложнее



т.е. фактически идет прямое восстановление молекул воды, поскольку концентрация ионов H^+ очень мала (α диссоциации воды незначительна).

Вторая группа – со средней алгебраической величиной φ^0 : от Mn до Fe (Fe^{3+}), от $-1,18$ В до $-0,036$ В. При электролизе растворов, содержащих катионы металлов второй группы, на катоде одновременно протекают два процесса:



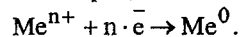
Потенциалы металлов второй группы более отрицательны, нежели потенциал водорода, и с этой точки зрения они восстанавливаться вроде бы не должны, однако благодаря так называемому перенапряжению выделения водорода в этих растворах (замедленности разряда ионов H^+) на катоде выделяются и металл, и водород.

Выход по току – отношение практически полученной массы (m_1) вещества (металла – в данном случае) к теоретически возможной m_2 , которая должна была бы получиться на основании закона Фарадея (см. далее):

$$\eta = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100\%.$$

Выход по току может определяться и в долях единицы.

Третья группа – с наибольшей алгебраической величиной φ^0 – все металлы, расположенные в ряду напряжений ниже водорода. На катоде протекает только процесс восстановления катионов металла:

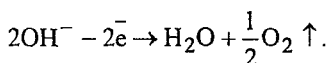


На аноде в водных растворах в первую очередь окисляется анион, потенциал которого более отрицателен.

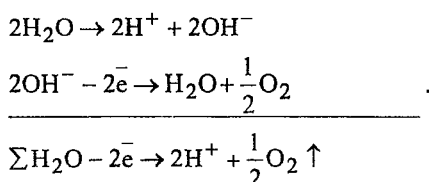
Возможны два случая осуществления процесса электролиза – с *нерастворимым анодом* (Pt, Au, Ir, графит, уголь, иногда Pb) и с *растворимым анодом* (обычный металл).

В случае *нерастворимого анода* при электролизе в первую очередь окисляются *анионы бескислородных кислот* – F^- , Cl^- , Br^- , J^- , S^{2-} , CN^- и др.

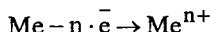
Если же этих анионов нет, то в *щелочном растворе* идет *окисление* анионов гидроксила:



В кислом или нейтральном растворе происходит прямое окисление молекул воды по схеме:



В случае *растворимого (металлического) анода* идет процесс:



Типичные примеры электролиза:

а) раствор $CuCl_2$, катод – медь, анод – графит, т.е. нерастворимый. В растворе $CuCl_2$ содержатся ионы Cu^{2+} , H^+ , Cl^- , OH^- . На катоде восстанавливаются ионы меди: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$, на аноде окисляются ионы хлора: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$.

б) раствор $CuCl_2$, катод и анод – медные пластины. На катоде: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$, на аноде $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$.

в) раствор K_2SO_4 , угольные электроды. Ионы, содержащиеся в растворе: K^+ , H^+ , SO_4^{2-} , OH^- , среда нейтральная.

На катоде: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$, раствор (католит) приобретает щелочную реакцию. **На аноде:** $H_2O - 2e^- \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$, раствор (анолит) становится кислым.

Ионы K^+ и SO_4^{2-} являются переносчиками тока, но участия в электродных реакциях не принимают. Электролиз раствора K_2SO_4 сводится к разложению воды.

5.3) Количественные законы электролиза (законы М. Фарадея). Удельный расход электроэнергии

Первый закон: при электролизе данного электролита количества веществ, выделяющихся на электродах, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшему через электролит;

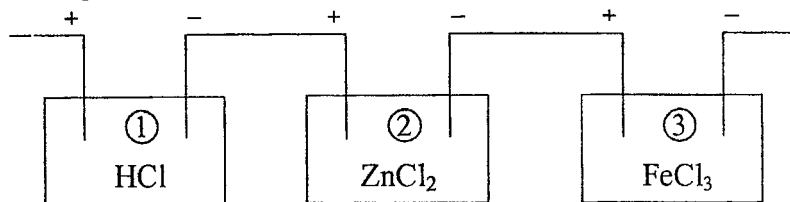
$m = q \cdot I \cdot \tau$, где m – масса вещества, г; q – электрохимический эквивалент, г/(А·ч); I – сила тока, А; τ – время электролиза, ч.

Второй закон: при электролизе различных электролитов одинаковые количества электричества выделяют на электродах такие количества веществ, которые прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

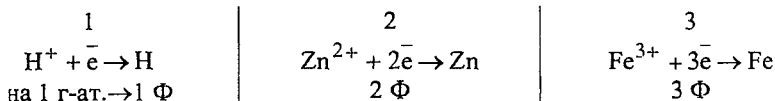
При электролизе раствора HCl на катоде идет процесс: $H^+ + e^- \rightarrow H$, на аноде: $Cl^- - e^- \rightarrow Cl$, т.е. для получения 1 атома водорода необходимо 1 иону водорода сообщить заряд, равный заряду электрона, а для получения 1 атома хлора отнять от иона хлора заряд, равный заряду электрона. Соответственно, для получения 1 г-атома веществ нужно сообщить или отнять заряды, равные произведению заряда электрона на число Авогадро:

$$e N_A = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \approx 96500 \text{ Кл} = 96500 \text{ А} \cdot \text{с} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч} = 1 \text{ Ф (фарадей)}.$$

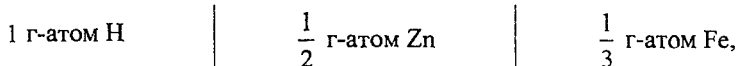
Для получения 1 г-атома водорода нужно сообщить 1 г-иону водорода 1 Ф электричества.



Имеем три электролизера, включенные последовательно, с тремя различными электролитами.



Если через все три электролизера пропустить 1 Ф:



т.е. во всех трех случаях получается 1 г-экв. вещества.

Таким образом, при прохождении 1 фарадея (96500 Кл) электричества на электродах выделяется по 1 г-экв. вещества. Это утверждение справедливо при 100%-ном выходе по току. Поскольку этого нет, в формулу 1-го закона Фарадея необходимо ввести поправочный сомножитель η – выход по току:

$$m = q \cdot I \cdot \tau \cdot \eta.$$

Электрохимический эквивалент q' (при прецизионных измерениях) – количество вещества в мг, выделяющееся на электродах при прохождении 1 Кл (1 А·с) электричества.

$$q' = \frac{\mathcal{E}'}{\Phi} \left[\frac{\text{мг}}{\text{А} \cdot \text{с}} \right],$$

где $\mathcal{E}'$ – миллиграмм-эквивалент.

В технике: электрохимический эквивалент q – количество вещества в г, выделяющееся на электродах при прохождении 1 А·ч электричества.

$$q = \frac{\mathcal{E}}{\Phi} \left[\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right],$$

где $\mathcal{E}$ – грамм-эквивалент.

Подсчитаем электрохимический эквивалент для магния, A_{Mg} – атомная масса – 24,32, эквивалент 24,32/2. Составляем пропорцию:

1 фарадей (26,8 А·ч) выделяет 1 г-экв. Mg (24,32/2),

1 А·ч ————— q_{Mg} (э/х эквивалент).

$$q_{\text{Mg}} = \frac{24,32}{2 \cdot 26,8} = 0,454 \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}}.$$

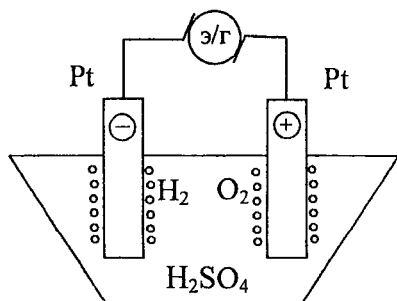
Удельный расход электроэнергии при электролизе:

$$W = \frac{U \cdot I \cdot \tau}{m} = \frac{U \cdot I \cdot \tau}{q \cdot I \cdot \tau \cdot \eta} = \frac{U}{q \cdot \eta} \left[\frac{\text{В} \cdot \text{т} \cdot \text{ч}}{\text{г}} \right],$$

где U – напряжение на электродах, В.

5.4) Поляризация. Напряжение разложения и перенапряжение

В процессе электролиза всегда возникает некоторая разность потенциалов, направленная противоположно той, которая накладывается извне. Это явление носит название «поляризация». Различают химическую и концентрационную поляризации.



Рассмотрим электролиз раствора H_2SO_4 с Pt-электродами:

(-) катод: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$

(+) анод: $\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$.

Для того, чтобы газы – водород и кислород – удалялись в виде пузырьков, необходимо, чтобы их парциальные давления $P_{\text{H}_2} \geq 1$ атм и $P_{\text{O}_2} \geq 1$ атм.

При парциальных давлениях < 1 атм удаление газов будет носить диффузный характер, т.е. будет происходить очень медленно.

Для того, чтобы давление газов равнялось 1 атм, необходимо приложить стандартную ЭДС, отвечающую стандартной свободной энергии Гиббса для реакции образования воды ($\Delta G^0 = -56690 \frac{\text{кал}}{\text{моль H}_2\text{O}}$):

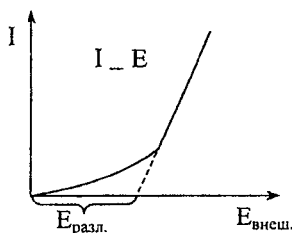
$$\Delta G^0 = -n\Phi \cdot E^0, \quad E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n\Phi} = \frac{56690}{2 \cdot 23050} = 1,23 \text{ В.}$$

Если внешняя ЭДС $E_{\text{внеш.}} < 1,23 \text{ В}$, то электролиз практически не идет из-за медленности удаления газов. Из-за адсорбции H_2 и O_2 на Pt-электродах система начинает функционировать как водородно-кислородный гальванический элемент, ЭДС которого направлена навстречу внешней ЭДС ($E_{\text{внеш.}}$). Данная поляризация обусловлена химическими изменениями на поверхности электродов и поэтому носит название *химической*.

Если $E_{\text{внеш.}} > 1,23 \text{ В}$, то $I = \frac{E_{\text{внеш.}} - E_{\text{п}}}{R}$, т.е. $E_{\text{внеш.}} = E_{\text{п}} + IR$, где

$E_{\text{п}}$ – ЭДС поляризации (ЭДС водородно-кислородного элемента).

Казалось бы, при малых значениях $E_{\text{внеш.}}$ сила тока I будет иметь отрицательное значение. Этого не происходит, т.к. при малых $E_{\text{внеш.}}$ ЭДС поляризации $E_{\text{п}}$ тоже невелика вследствие частичной диффузии водорода и кислорода от электродов в объем электролита. С ростом $E_{\text{внеш.}}$ растет и $E_{\text{п}}$ до предельного значения 1,23 В, рост же $E_{\text{внеш.}}$ не ограничен.



На I - E -кривой *напряжение разложения* – то наименьшее значение внешней ЭДС, при достижении которого начинается длительный электролиз (с выделением продуктов электролиза), и кривая I - E резко поднимается.

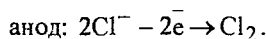
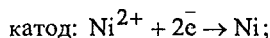
Казалось бы, для электролиза раствора серной кислоты достаточно приложить $E_{\text{внеш.}}$, которая лишь немного превышала бы $E_{\Pi} = 1,23 \text{ В}$.

Однако в силу необратимости ряда стадий электродных процессов нужно приложить $\sim 1,7 \text{ В}$.

$$\text{Перенапряжение } (\Delta) = E_{\text{разл.оп.}} - E_{\text{разл.теор.}} = 1,7 - 1,23 = 0,47 \text{ В}.$$

Перенапряжение – это разность между напряжением разложения, фактически необходимым для протекания электролиза в данной электрохимической системе, и ЭДС гальванического элемента, отвечающего этой системе.

Еще пример: при электролизе раствора NiCl_2 с платиновыми электродами протекают следующие процессы:

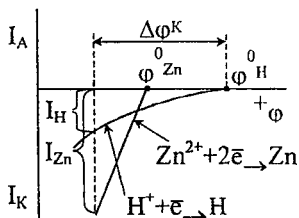


Стандартная ЭДС образующегося поляризационного элемента:

$$E_{\Pi} = \varphi_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} - \varphi_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^0 = 1,36 - (-0,25) = 1,61 \text{ В}.$$

Опытным путем найдено $E_{\text{разл.оп.}} = 1,85 \text{ В}$, перенапряжение: $1,85 - 1,61 = 0,24 \text{ В}$.

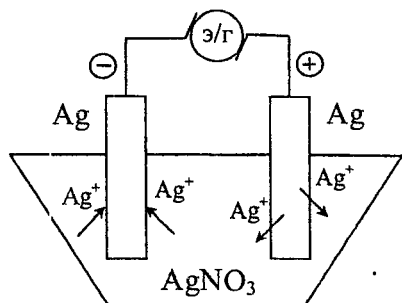
Перенапряжение приносит и вред, и пользу. Вред заключается в непроизводительном добавочном расходе электроэнергии. Польза перенапряжения заключается в том, что, благодаря ему, удастся получить электролизом водных растворов металлы, потенциалы которых отрицательны.



Проиллюстрируем это положение на примере электролиза раствора, содержащего ионы Zn^{2+} . На рисунке изображена так называемая поляризационная кривая, выражающая зависимость тока от потенциала электрода. При отсутствии тока потенциал водорода положительнее потенциала цинка.

Сдвиг потенциала ($\Delta\varphi$) от равновесного значения – поляризация электрода – приводит к протеканию тока: I_{K} – катодный ток. Выделение водорода происходит со значительным перенапряжением – пологий ход кривой, тогда как для цинка перенапряжение значительно меньше. При определенном сдвиге потенциала большая часть тока обусловлена разрядом ионов цинка I_{Zn} , и значительно меньшая (I_{H}) – разрядом ионов водорода. В процессе электролиза потенциал цинка становится положительнее потенциала водорода.

Рассмотрим *концентрационную поляризацию*.



Два серебряных электрода помещены в раствор AgNO_3 . Без наложения внешней поляризации потенциалы электродов одинаковы:

$$\varphi_{\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{\Phi} \ln[\text{Ag}^+].$$

Процессы при электролизе:

(-) катод: $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$;

(+) анод: $\text{Ag} - \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^+$.

Концентрация потенциалопределяющих ионов Ag^+ в процессе электролиза у катода и анода будет различаться: у катода она меньше равновесной, у анода – больше. Возникает концентрационный элемент, ЭДС которого направлена навстречу внешней ЭДС. Такое явление носит название концентрационной поляризации. Она может быть существенным образом уменьшена при энергичном перемешивании раствора.

5.5) Практические приложения электролиза

Практические приложения электролиза обширны и разнообразны. Для специалистов, выпускаемых ЛЭТИ, представляют интерес гальванопокрытия, получение сплавов, гальванопластика, электрохимическая полировка металлов, электролитическое оксидирование (анодирование) и др.

Существуют три группы гальванопокрытий:

- 1) антикоррозионные (Zn , Cd);
- 2) защитно-декоративные (Ni , Cr , Ag , Au);
- 3) специальные (Cr , Pt , Pd , Sb и др.).

Три операции при нанесении покрытий: подготовка поверхности, электролиз, отделка осадка.

Подготовка включает в себя механические и химические операции: удаление оксидных пленок и жировых загрязнений.

Электролитами являются растворы кислот, солей и щелочей; органические добавки вводят для получения блестящих покрытий.

Чаше применяют растворимые аноды, но могут применяться и нерастворимые.

Контролируют при нанесении гальванопокрытий температуру (t), плотность тока (D , А/см^2) и время (τ) нанесения осадка.

$$\tau = \frac{\delta \cdot d \cdot 60}{D \cdot q \cdot \eta}, \quad \text{где } \tau - \text{время (мин), } \delta - \text{толщина осадка (мкм), } q [\text{г}/(\text{А} \cdot \text{ч})],$$

d – плотность осаждаемого металла (г/см^3), D (А/дм^2), η (%).

Операции отделки осадка включают в себя крацовку (грубая механическая обработка) и глянцовку (полировка и шлифовка).

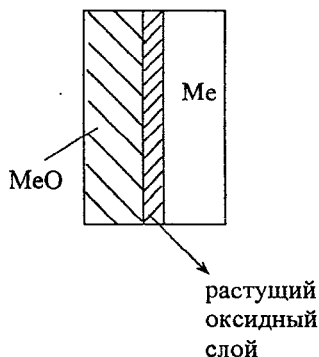
Электролитическое осаждение сплавов осуществляют из комплексных соединений, когда потенциалы осаждаемых металлов сближаются. Многие сплавы (например, Co-W и др.) вообще невозможно получить металлургическим путем.

Электролитическим путем получены сплавы Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Pb, Cu-Ni, Cu-Co, Cu-Cd, Cu-Sb, Cu-Bi, Cu-In, Cu-Zn-Sn, Cd-Sn, Zn-Ni и др., всего около 300 (!).

Гальванопластика используется для изготовления матриц, печатных схем, копий скульптур и барельефов и т.д.

Электрохимическая полировка (электрополировка) – выравнивание поверхности металла при анодном растворении (Cu, Ni, сталь, Al, Zn, Ti, Mo, W).

Электролитическое оксидирование (анодирование) – обрабатываемый металл является анодом, на котором осуществляется разряд кислородсодержащих ионов и образование оксидной пленки, растущей со стороны поверхности металла (Al, Ti и др.).



6) Химические источники тока (ХИТ)

6.1) Общие положения

Существуют три типа ХИТ – *первичные* (гальванические элементы), *вторичные* (аккумуляторы) и *топливные* элементы.

В *гальванических элементах* активные вещества, необходимые для работы элемента, закладываются в него при *монтаже*. После израсходования активных веществ элемент утилизируется.

В основу работы *аккумулятора* положена высоко-обратимая химическая реакция окисления-восстановления, которую можно проводить как в прямом направлении (работа гальванического элемента, переход химической

энергии в электрическую), так и в обратном (проведение процесса электролиза от внешнего источника постоянного тока, превращение электрической энергии в химическую).

Топливный элемент – это ХИТ длительного действия, начинающий и прекращающий работу с началом и прекращением подачи активных веществ к электродам. Топливный элемент в совокупности с целым рядом дополнительных и вспомогательных устройств образует электрохимический генератор (ЭХГ).

Во всем мире выпускается в год около 10 миллиардов ХИТ различного назначения. Мощность ХИТ сопоставима с мощностью всех электростанций мира, однако суммарная выработка электроэнергии не превышает 150 млн. кВт·ч в год – сравнительно небольшая.

Для ХИТ применяется 15 электрохимических систем, основные – Pb, Ni-Cd, Ni-Fe, MnO₂-Zn, Zn-Ag₂O и др.; разрабатывается еще 20.

Основные достоинства ХИТ: высокий к.п.д., экологическая чистота, бесшумность, автономность действия. Главный недостаток – низкие удельные характеристики: 25-130 Вт·ч/кг, тогда как у двигателей внутреннего сгорания 300÷400 Вт·ч/кг.

6.2) Первичные ХИТ – гальванические элементы

Марганцево-цинковый элемент Лекланше.

Этот элемент (сокращенно МЦЭ) наиболее широко применяется среди первичных ХИТ.

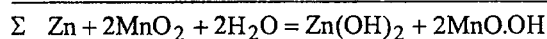
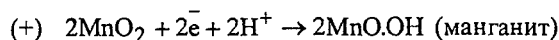
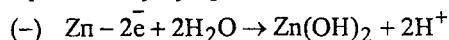
Электрохимическая цепь: $(-) \text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl} | \text{MnO}_2(\text{C}) (+)$.

Электролит – 20%-ный раствор NH₄Cl, загущенный до студнеобразного состояния мукой или крахмалом. Для предотвращения высыхания вводят гигроскопические соли ZnCl₂ и CaCl₂, а также HgCl₂ – для предотвращения загнивания крахмала.

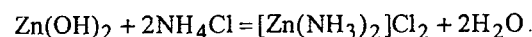
Диоксид марганца MnO₂ спрессован с добавкой сажи (или с графитовым порошком) – для увеличения электропроводности.

ЭДС элемента колеблется от 1,48 до 1,8 В, что обусловлено применением различных кристаллических модификаций MnO₂. Начальное напряжение при разряде 1,1÷1,25 В.

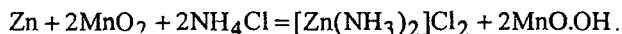
Процессы при разряде:



Вторичная реакция:



Суммарная реакция (с учетом вторичной):



По назначению МЦЭ делятся на телефонные (Т), фонарные (Ф) и приборные (П). На этикетке указывается начальное напряжение (В), назначение прибора и система, емкость (А·ч).

Например: 1,18 – ПМЦ – 9.

Оксидно-ртутный элемент (ОРЭ).

Электрохимическая цепь:

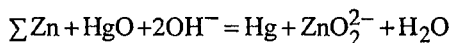
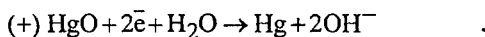
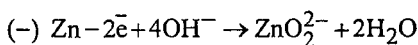


Отрицательный электрод – амальгамированный цинковый порошок (до 1% Hg), положительный электрод – 85÷95% красного оксида ртути, спрессованного с 15÷5% графита (для увеличения электропроводимости). Электролит – 35÷40%-ый раствор КОН с добавкой 5% ZnO.

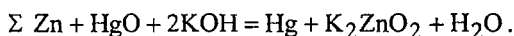
ЭДС элемента ~1,35 В, начальное напряжение при разряде 0,9÷1,3 В. В России выпускается до 20 типов ОРЭ различного назначения. Широко применяется на космических объектах.

Удельные характеристики (энергия на единицу объема и др.) в 4-5 раз выше, чем у МЦЭ.

Процессы при разряде:



В молекулярном виде:



6.3) Вторичные ХИТ-аккумуляторы

Термин «аккумулятор» – от лат. *assimulare* – накапливать, запасать.

Требования к аккумуляторам:

1. высокая обратимость реакции, положенной в основу аккумулятора;
2. высокое значение ЭДС и постоянство ее в процессе разряда;
3. возможность отбирать токи большой силы;
4. значительная емкость в А·ч;
5. благоприятные конструктивные характеристики (вес, габариты).

Поскольку ЭДС аккумуляторов все же сравнительно невелика, их при эксплуатации соединяют в батареи.

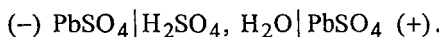
Свинцовый (кислотный) аккумулятор.

Первый свинцовый аккумулятор сконструирован в 1859 г. французским инженером Планте на основании идеи, высказанной Б.С. Якоби.

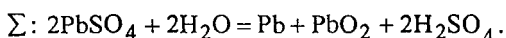
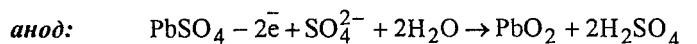
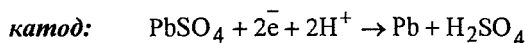
Ребристые (или решетчатые) свинцовые пластины обмазывают пастой, состоящей из PbO и H_2O и помещают в 25-30%-ный раствор H_2SO_4 . Концентрация кислоты зимой выше, чем летом.

В результате реакции $\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ электроды покрываются корочкой сульфата свинца.

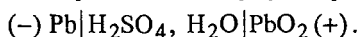
Гальваническая цепь незаряженного аккумулятора:



Для заряда подсоединяют аккумулятор к источнику постоянного тока – идет электролиз:



Гальваническая цепь заряженного аккумулятора:

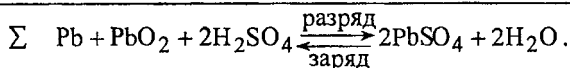
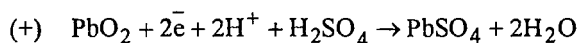
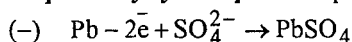


В конце заряда аккумулятор как бы «кипит» – это начинается электролиз воды с выделением кислорода и водорода.

Свинец электроотрицательнее водорода в ряду напряжений, но перенапряжение выделения водорода на свинце очень велико, что и обуславливает возможность заряда аккумулятора.

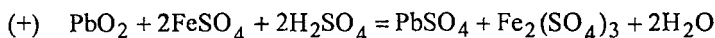
Если губчатый свинец будет содержать примеси металлов, на которых водород выделяется без перенапряжения, то зарядить аккумулятор будет невозможно.

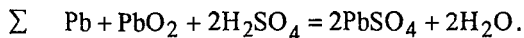
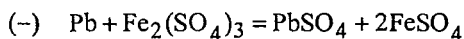
Разряд аккумулятора – это работа гальванического элемента:



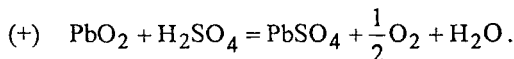
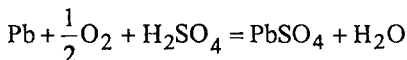
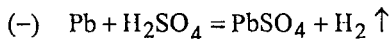
Если в электролите аккумулятора содержатся **примеси**, то они способны вызвать саморазряд аккумулятора при разомкнутой внешней цепи.

Например, при попадании примеси FeSO_4 получают развитие следующие реакции:





Активные вещества электродов могут взаимодействовать с электролитом, что также приводит к саморазряду:



Исходя из реакции разряда аккумулятора, можно написать выражение

для его ЭДС:
$$E = E^0 - \frac{RT}{2\Phi} \ln \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^2}{\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2}.$$

Для $t = 25^\circ \text{C}$
$$E = 2,041 + 0,0591 \lg \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

При разряде аккумулятора расходуется H_2SO_4 , падает ее активность, а значит снижается величина ЭДС. Один из главных недостатков свинцового аккумулятора – *непостоянство ЭДС в процессе разряда*. ЭДС при разряде снижается с 2,0-2,1 В до 1,85 В; дальнейшее снижение нежелательно, т.к. PbSO_4 переходит в кристаллическую модификацию, трудно растворяющуюся при заряде, что создает массу затруднений. Недостатком аккумулятора также является невысокий ресурс (число зарядно-разрядных циклов) – 800; большая масса. Достоинства: высокое значение ЭДС, большая емкость в А·ч, высокий коэффициент отдачи (отношение числа А·ч, полученных при разряде, к числу А·ч, пошедших на заряд) – 75%.

Щелочной железо-никелевый аккумулятор.

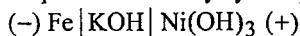
ЭДС аккумулятора 1,33÷1,35 В.

Отрицательный электрод – спрессованное порошкообразное железо с небольшим количеством специальных добавок (HgO и др.), положительный электрод – гидрат окиси никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с добавкой графита для повышения электропроводимости. Электролит – 23%-ный раствор KOH ($d = 1,21 \text{ г/см}^3$).

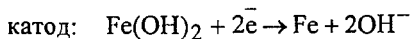
Гальваническая цепь незаряженного аккумулятора:

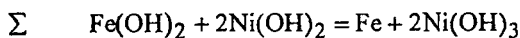
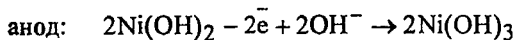


гальваническая цепь заряженного аккумулятора:

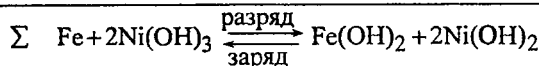
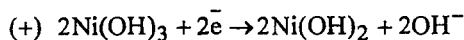


Заряд-электролиз:

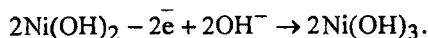
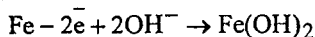




Разряд-работа гальванического элемента:



Подсчитаем ЭДС аккумулятора как разность потенциалов, исходя из электродных реакций:



$$\varphi_{\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{2\Phi} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]^2},$$

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}}^0 + \frac{RT}{2\Phi} \ln \frac{[\text{Ni}^{3+}]^2[\text{OH}^-]^6}{[\text{Ni}^{2+}]^2[\text{OH}^-]^4[\text{OH}^-]^2}$$

$$E = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}} - \varphi_{\text{Fe}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}}^0 - \varphi_{\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{2\Phi} \ln \frac{[\text{Ni}^{3+}]^2}{[\text{Ni}^{2+}]^2[\text{Fe}^{2+}]}$$

Поскольку $[\text{Ni}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = L_1 = \text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_3}$; $[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = L_2$ и $[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = L_3$, где L_1, L_2, L_3 – произведения растворимости соответствующих гидроксидов, получаем при 25° С окончательное уравнение для ЭДС

$$E = 0,931 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{L_1^2}{L_2^2 L_3}.$$

Из этого уравнения следует, что ЭДС железо-никелевого аккумулятора в процессе разряда не меняется (не зависит от концентрации щелочи).

Другими достоинствами этого аккумулятора являются способность хорошо переносить вибронагрузки и большой ресурс (> 1000 циклов, а для опытных образцов до 3000).

Недостатки: относительно невысокое значение ЭДС, небольшая емкость в А·ч (что требует частой подзарядки), коэффициент отдачи ~50%.

Щелочной кадмиево-никелевый аккумулятор.

Отрицательный электрод изготовлен из Cd, что обеспечивает более высокий коэффициент отдачи. ЭДС аккумулятора ~1,35 В.

Принятием ряда мер удастся обеспечить в этом аккумуляторе полное отсутствие газовой выделения на электродах, что позволяет выполнить его герметичным.

В кадмиево-никелевом аккумуляторе протекают те же реакции, что и в железо-никелевом (если заменить при написании реакций Fe на Cd).

Добавка LiOH к электролиту улучшает работу щелочных аккумуляторов.

Щелочной серебряно-цинковый аккумулятор.

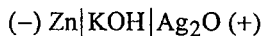
Достоинства этого аккумулятора:

- удельные характеристики $q_V = \frac{Q}{V} \left[\frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{дм}^3} \right]$ и $q_m = \frac{Q}{m} \left[\frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{кг}} \right]$ в 4-5 раз выше, чем у свинцовых и других щелочных аккумуляторов;
- постоянная (практически) величина ЭДС $\sim 1,85 \text{ В}$;
- большие разрядные токи: аккумулятор с $V \sim 1,8 \text{ дм}^3$ и $m \sim 4,5 \text{ кг}$ позволяет получать разрядные токи до 1500 А - в импульсном режиме;
- постоянство характеристик в температурном интервале от -20° до $+60^\circ \text{ C}$;

Недостатки:

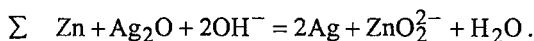
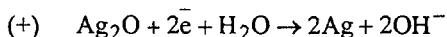
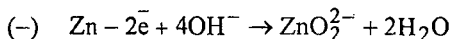
- длительность заряда;
- очень жесткие требования к чистоте исходных материалов;
- малый срок службы (ресурс ~ 300 циклов).

Гальваническая цепь аккумулятора в заряженном состоянии:

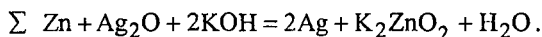


$$d = 1,4 \text{ г/см}^3.$$

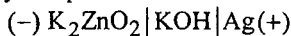
Разряд:



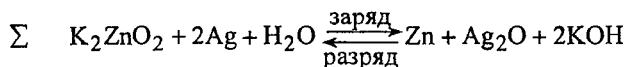
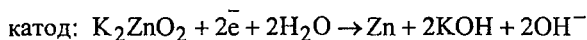
В молекулярном виде:



Разряженный аккумулятор:



Заряд:



Новые разработки аккумуляторов.

Серно-натриевый аккумулятор: $(-) \text{Na} \mid \text{тв.}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{S} (+)$.

Рабочая температура $> 300^\circ \text{C}$, $E \approx 2,1 \text{ В}$.

Основная реакция: $2\text{Na} + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}$.

Хлор-литиевый аккумулятор: $(-) \text{Li} \mid \text{LiCl} - \text{KCl} \mid \text{Cl}_2 (+)$.

Электролит – расплавленная эвтектика ($t_E \approx 580^\circ \text{C}$), $E = 4,4 \text{ В}$, реакция: $2\text{Li} + \text{Cl}_2 = 2\text{LiCl}$.

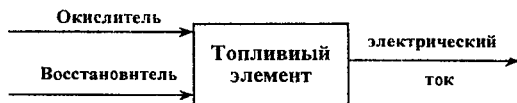
6.4) Топливные элементы

В настоящее время $\sim 70\%$ потребляемой человечеством энергии производится за счет сжигания природного топлива по следующей технологической схеме:



Реальный к.п.д. самых совершенных паровых турбин не превышает 40%. Если к этому добавить потери в топке, паровом котле и в электрогенераторе, то оказывается, что при современном способе получения электроэнергии большая часть химической энергии, заключенной в топливе, теряется безвозвратно.

Более рациональным представляется другой путь – превращение химической энергии топлива непосредственно в электроэнергию, минуя стадии теплоты и механической энергии, с помощью *топливного элемента*:



К.п.д. топливного элемента должен быть близок к 100%.

Топливный элемент – это в принципе разновидность гальванического элемента, в котором активным материалом отрицательного электрода может

служить или обычное топливо (например, природный газ), или вещество, легко извлекаемое из природного топлива (водород, оксид углерода, генераторный газ, водяной газ и т.д.), а в качестве активного вещества положительного электрода чаще всего используются кислород воздуха или чистый кислород.

Токообразующая реакция в топливном элементе — окисление топлива — аналогична процессу сгорания топлива, но в отличие от него процессы окисления топлива и восстановления кислорода в топливном элементе пространственно разделены, т.е. протекают на различных, но соприкасающихся через электролит электродах, благодаря чему энергия реакции выделяется в виде электроэнергии.

Требования, предъявляемые к т.э. для их устойчивой работы, весьма многочисленны. Отметим лишь некоторые:

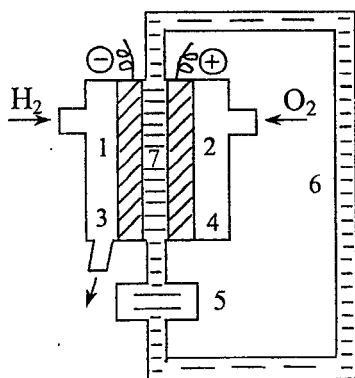
- неизменность свойств электродной границы в течение длительного времени;
- непрерывность и равномерность подачи активных веществ в зону реакции и отвод продуктов реакции из этой зоны;
- большая скорость электрохимических реакций, что требует использования катализаторов и т.д.

Наибольшие успехи достигнуты в деле создания топливных элементов, работающих на газообразных активных веществах. Эти элементы в настоящее время широко применяются на космических кораблях и спутниках, ведутся исследования с целью использования их и на наземных транспортных средствах (например, в автомобиле).

Определенные успехи имеются и в области создания т.э. с жидкими активными веществами.

Пока не удалось создать работоспособной конструкции т.э., использующего твердое топливо.

Водородно-кислородный топливный элемент.



Этот элемент, разработанный Ф.Бэконом в 1946 г., способен разряжаться при плотности тока $\sim 80 \text{ А/см}^2$ и напряжении 0,65 В.

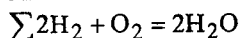
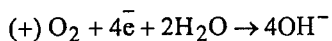
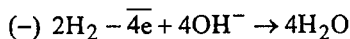
На рисунке: 1 и 2 — соответственно водородный (–) и кислородный (+) электроды; 3 и 4 — газовые камеры; 5 — терморегулятор; 6 — циркуляционный контур для электролита; 7 — электролит.

Электроды — микропористые никелевые пластины, изготовленные методом металлокерамики.

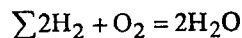
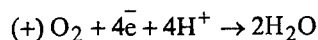
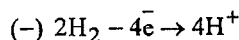
Возможно также выполнение «минуса» из никелевого сплава с использованием Pt-катализатора, «плюса» – из сплавов серебра. Газообразные водород и кислород подаются в газовые камеры под давлением 75 атм, что предотвращает просачивание электролита в камеры. Температура электролита (27%-ный раствор KOH или 25-30% раствор H_2SO_4) поддерживается около $240^\circ C$.

Современные модификации элемента Бэкона работают при плотности тока $400\div450 \text{ мА/см}^2$ и напряжении $\sim 0,7 \text{ В}$.

Процессы, протекающие в щелочном электролите:



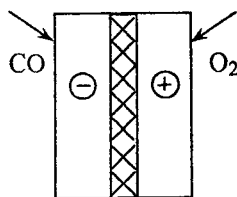
В кислом электролите:



Предложения по усовершенствованию т.э. на газообразных активных веществах:

- вместо кислорода использовать газообразный хлор, что улучшает электрохимические характеристики, но усложняет вопросы техники безопасности и ускоряет коррозию конструкций;
- вместо водорода использовать CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} (метан – этан – пропан – бутан и т.д.).

Высокотемпературный элемент О.К. Давтяна на твердых карбо-натных электролитах.



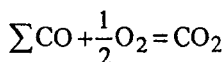
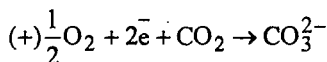
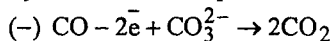
Твердый электролит – диафрагма, разделяющая электроды. При $1200^\circ C$ сплавляют смесь, состоящую из 43% соды (Na_2CO_3), 27% монацитового песка (TiO_2), 20% WO_3 , 10% натриевого стекла (Na_2SiO_3). Это и есть материал диафрагмы.

Электроды: «минус» – из Fe_2O_3 , железных опилок и шамотной глины, «плюс» – из Fe_2O_3 и шамотной глины.

Рабочая температура $700^\circ C$, плотность тока $\sim 20 \text{ мА/см}^2$, рабочее напряжение $\sim 0,8 \text{ В}$.

Электропроводимость твердого электролита обеспечивается за счет высокой подвижности анионов CO_3^{2-} .

Процессы на электродах:

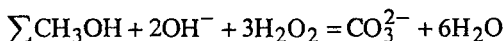
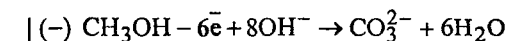


Топливные элементы, работающие на жидких активных веществах
В качестве жидкого топлива (восстановителя) в т.э. используют бензин, керосин, метанол, гидразин. Гидразин N_2H_4 – бесцветная жидкость, кипит при $+113,5^\circ \text{C}$, при горении выделяет большое количество тепла. Гидразин и все его производные сильно ядовиты.

В качестве окислителей используют растворы H_2O_2 , Cl_2 или Br_2 , а также кислород. В последнем случае раствор KOH , циркулирующий в системе в качестве электролита, насыщают кислородом или воздухом.

Работа метанольно-перекисноводородного элемента. «Минус» элемента изготовлен из никеля с платиновым катализатором, «плюс» – из угля с серебряным или платиновым катализатором.

Процессы в элементе:



В молекулярном виде: $\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

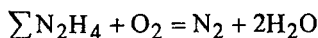
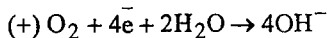
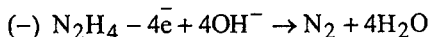
Работа гидразиновых топливных элементов.

Гидразиновые элементы наиболее разработаны после перекисноводородных.

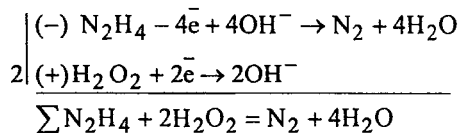
Кислородно(воздушно)-гидразиновый.

Электроды аналогичны предыдущему случаю. Электролит – раствор KOH . Мощность – от 60 Вт до 40 кВт, ресурс 2000 ч, удельная мощность 20-60 Вт/кг, 30-60 кВт/м³.

Процессы в элементе:



Процессы в перекисно-водородно-гидразиновом элементе:



Удельные характеристики: 100-200 Вт/кг, 150-300 кВт/м³ – приближаются к характеристикам ДВС.

IX. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ БОРЬБЫ С НЕЙ

Износ металлических изделий под влиянием механического воздействия среды на поверхность – *эрозия*.

Коррозия – самопроизвольно протекающий процесс поверхностного окисления металла в результате его химического или электрохимического взаимодействия с агрессивной окружающей средой.

В результате коррозии металл из свободного состояния переходит в связанное.

Потери от коррозии чрезвычайно велики, составляя в индустриально-развитых странах десятки миллиардов долларов в год.

1) Классификация процессов коррозии

По механизму протекания коррозионного разрушения металла, зависящего от характера внешней агрессивной среды, коррозия подразделяется на *химическую и электрохимическую*.

Химическая коррозия протекает в средах, не проводящих ток. Обязательными участниками электрохимической коррозии является электролит и ток (направленное перемещение электронов).

Химическая коррозия подразделяется на *газовую* – разрушение металла в атмосфере *сухого газа – окислителя* (кислород, галогены и др.) и *жидкостную* – разрушение металла в жидкостях, не проводящих ток (чаще всего это органические жидкости).

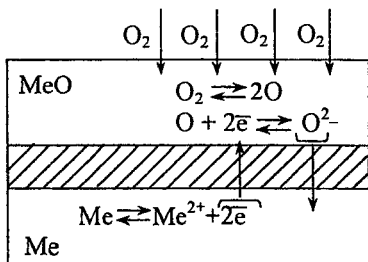
Электрохимическая коррозия подразделяется на *гальванокоррозию* (микро- и макро) и *электрокоррозию*. При протекании процесса гальванокоррозии разрушающийся металл является отрицательным электродом самопроизвольно возникающего коррозионного коротко-замкнутого гальванического элемента. Этот коррозионный элемент, работая, сам себя разрушает. Если электроды элемента неразличимы невооруженным глазом, например, имеются многочисленные мельчайшие вкрапления одного металла на поверхности другого металла, то это – *микро-гальванокоррозия*. Работа тысяч коррозионных микроэлементов дает в совокупности макроэффект разрушения поверхности металла.

Если же в условиях агрессивной среды контактируют два разнородных металла, имеющих определенную (иногда весьма большую) массу и значительно различающихся по величинам электродных потенциалов, то в данном случае будет протекать процесс *макро-гальванокоррозии*.

При протекании процесса *электрокоррозии* разрушающийся металл является анодом самопроизвольно возникающей электролизной цепи, получающей питание от внешнего источника ЭДС за счет блуждающих токов – токов утечки.

2) Химическая коррозия (газовая и жидкостная)

Рассмотрим коррозию, например, двухвалентного металла в атмосфере сухого кислорода: $Me + \frac{1}{2}O_2 = MeO$. На поверхности металла образуется твердая пленка оксида (см. рис.)



В объеме металла имеет место обратимый процесс:



Этот же процесс протекает и на границе «Me–оксид металла». Электроны проникают в оксидную пленку и ионизируют атомы кислорода, диффундирующего извне в пленку оксида.

На границе $Me - MeO$ протекает реакция $Me^{2+} + O^{2-} = MeO$, вследствие чего *пленка медленно растет изнутри* (заштриховано на рисунке).

Скорость окисления зависит от прочности пленки – в частности, от *наличия или отсутствия трещин*. Если пленка растягивается в процессе роста, трещины образуются легко; если сжимается, то гораздо труднее. А это в свою очередь зависит от соотношения молярных объемов продуктов коррозии $V_{ок.}$ и металла V_{Me} .

Объем 1 моля оксида $V_{ок.} = \frac{M}{n \cdot d_{ок.}}$, где M – молекулярная масса оксида, $d_{ок.}$ – его плотность, n – число атомов металла в молекуле оксида.

$V_{Me} = \frac{A}{d_{Me}}$, где A – атомная масса металла, d_{Me} – плотность металла.

$$\frac{V_{ок.}}{V_{Me}} = \frac{M \cdot d_{Me}}{n \cdot d_{ок.} \cdot A};$$

$\frac{V_{ок.}}{V_{Me}} < 1$ (пленка растягивается), $\frac{V_{ок.}}{V_{Me}} > 1$ (пленка сжимается).

Итак, пленка сжимается, если мольный объем ее больше мольного объема металла.

Рассмотрим все эти соотношения применительно к двум металлам: магнию ($d_{\text{Mg}} = 1,74 \text{ г/см}^3$) и цинку ($d_{\text{Zn}} = 7,14 \text{ г/см}^3$).

$$\text{Mg} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MgO}, \quad d_{\text{MgO}} = 3,65 \text{ г/см}^3;$$

$$\text{Zn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{ZnO}, \quad d_{\text{ZnO}} = 5,67 \text{ г/см}^3.$$

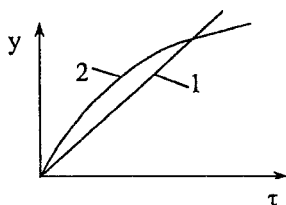
$$\frac{V_{\text{MgO}}}{V_{\text{Mg}}} = \frac{M_{\text{MgO}} \cdot d_{\text{Mg}}}{n \cdot d_{\text{MgO}} \cdot A_{\text{Mg}}} = \frac{40,32 \cdot 1,74}{1 \cdot 3,65 \cdot 24,32} = 0,79; \quad 0,79 < 1, \text{ следовательно,}$$

оксидная пленка на магнии растягивается, она непрочная и легко трескается.

$$\frac{V_{\text{ZnO}}}{V_{\text{Zn}}} = \frac{M_{\text{ZnO}} \cdot d_{\text{Zn}}}{n \cdot d_{\text{ZnO}} \cdot A_{\text{Zn}}} = \frac{81,37 \cdot 7,14}{1 \cdot 5,67 \cdot 65,38} = 1,57; \quad 1,57 > 1, \text{ следовательно,}$$

оксидная пленка на цинке сжимается, она прочная.

ZnO защищает металл от дальнейшего окисления, MgO – не защищает.



(см. график: y – толщина пленки, τ – время). Для магния (1) $y = k \cdot \tau$; для цинка (2): $y = k \cdot \ln \tau$.

При $\frac{V_{\text{ок.}}}{V_{\text{Me}}} > 1$ пленка сплошная, скорость процесса коррозии определяется

скоростью диффузии реагентов через пленку и по мере ее утолщения скорость роста пленки будет все время замедляться.

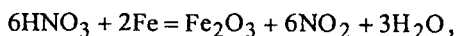
Толщина оксидных пленок колеблется от мономолекулярного слоя до $20 \div 40 \text{ нм}$ ($200 \div 400 \text{ \AA}$). Тонкие пленки невидимы, металл сохраняет присущий ему цвет, с увеличением же толщины пленки металл постепенно тускнеет и, наконец, при очень толстых пленках (окалина на стали, анодная пленка на алюминии, пленки на магнии и свинце) металл приобретает цвет своего оксида.

В некоторых случаях при невысоких температурах имеет место так называемая *хемосорбция* атмосферного кислорода поверхностью металла, что приводит к возникновению очень тонкого слоя оксида – $1 \div 1,5 \text{ нм}$ ($10 \div 15 \text{ \AA}$), предохраняющего металл от коррозии.

Это явление отмечено для Ni, Cu, Cr и др. Резкие температурные колебания часто легко разрушают эту тонкую пленку, вследствие различия в коэффициентах термического расширения металла и пленки.

Некоторые металлы (Fe, Al, Cr, Ti), а также нержавеющая сталь могут подвергаться «пассивации» – образованию на поверхности под действием специальных реагентов оксидных или иных слоев, что вызывает резкое замедление процессов коррозии.

Механизм «пассивации» можно представить упрощенно следующим образом. При погружении «на холод» (при температуре, лишь незначительно превышающей 0° С) железа в концентрированную азотную кислоту протекает реакция:



дающая устойчивую оксидную пленку.

Защитные («пассивирующие») пленки можно также создать, обрабатывая металлы растворами хроматов и нитритов. Так, стальные детали, обработанные раствором NaNO_2 (60÷90 %-ный раствор) не ржавеют около 2 лет.

Ион Cl^- активирует металлы, препятствуя их пассивированию. Причиной этого является высокая адсорбируемость Cl^- на металле и высокая растворимость хлоридов металлов. Ионы Cl^- вытесняют пассиваторы с поверхности металла, способствуя растворению «пассивирующих» пленок, что облегчает переход ионов металла в раствор.

Титановые баки для окислителя (конц. HNO_3) на ракетах подвергаются предварительной «пассивации». Иногда под воздействием депассиваторов (Cl^- и др.) пленка внезапно исчезает, что приводит к взрыву ракет на стартовой площадке.

Активными газами, вызывающими газовую коррозию, являются Cl_2 , F_2 , SO_2 , H_2S , O_2 и др. Так, нержавеющая сталь, Al и его сплавы, Cr устойчивы к кислороду, но неустойчивы к хлору. Никель неустойчив к SO_2 , тогда как медь устойчива.

Скорость газовой коррозии сталей в выхлопных газах ДВС, в топочных и печных газах зависит от соотношения CO и O_2 : с повышением содержания O_2 скорость коррозии увеличивается, а с повышением CO уменьшается.

Co, Ni, Cu, Pb, Cd, Ti устойчивы в атмосфере чистого водяного пара при температурах $> 100^\circ\text{C}$.

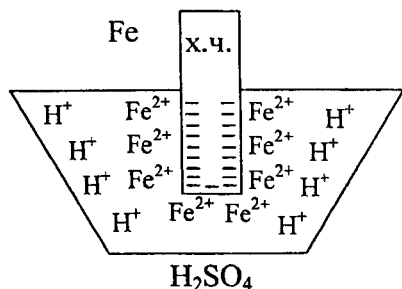
Жидкостная химическая коррозия – это разрушение металла в жидкой среде, не проводящей ток (нефть, бензин, керосин, смазочные масла и др.) Скорость жидкостной коррозии, как правило, невелика. Наличие даже небольших количеств влаги в указанных веществах может значительно ускорить коррозию, сообщив ей в большей или меньшей степени электрохимический характер. Интенсифицируют процесс жидкостной коррозии и некоторые примеси, например, примесь серы в нефти.

3) Гальванокоррозия (микро- и макро)

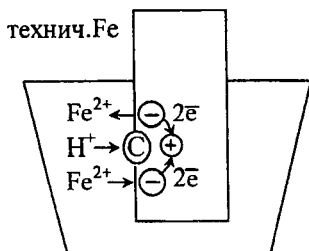
В Дели (Индия) с 415 г. н.э. стоит в условиях жаркого тропического климата железная колонна без видимых следов коррозии. Это давало повод коррозионистам упрекать современных металлургов в неумении получать

чистые металлы, тогда как древние умели это делать. Как известно, чистые металлы практически не корродируют.

Рассмотрим механизм микро-гальванокоррозии на примере растворения химически-чистого железа в разбавленной серной кислоте (см. рисунок).



счет электронов железа. Отсюда и *коррозионная стойкость химически чистого железа*.

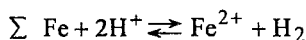
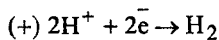
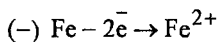


На границе «металл-жидкость» образуется слой ионов Fe^{2+} , удерживаемых отрицательно заряженным металлом у своей поверхности (отрицательный заряд создается электронами после перехода ионов Fe^{2+} в раствор). Ионы железа удерживают на определенном расстоянии ионы H^+ , не давая им восстановиться за

Техническое железо содержит вкрапления углерода, который не передает в раствор положительных ионов и не имеет, следовательно, заградительного барьера от ионов H^+ . Возникает коррозионный коротко-замкнутый гальванический элемент, в котором роль «плюса» играет углерод, на котором

идет восстановление ионов H^+ , а роль «минуса» – участки по периферии углерода, на которых идет растворение железа. Электроны идут от железа к углероду, а в электролите возникает поток положительных зарядов – от железа к углероду.

Гальваническая цепь: $(-) \text{Fe} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{C} (+)$, процессы:



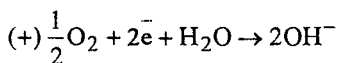
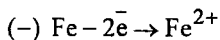
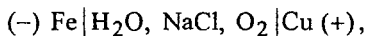
В техническом железе образуется множество короткозамкнутых элементов, разбросанных по всей поверхности металла. *Работа этих микро-элементов, суммируясь, дает макроэффект растворения металла в кислоте.*

«Минус» коротко-замкнутого элемента – это менее благородный металл (по ряду напряжений), «плюс» – более благородный.

Гальванокоррозия может протекать с водородной или кислородной деполяризацией. В первом случае приток электронов от «минуса» к «плюсу» поляризует последний, а ионы H^+ , связывая электроны, тем самым деполяризуют «плюс». Коррозия технического железа, рассмотренная выше, протекала с водородной деполяризацией. Еще пример: $(-) Zn | H_2SO_4 | Cu (+)$, процессы: $(-) Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$, $(+) 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$.

Водородная деполяризация имеет место в растворах кислот с достаточно большой концентрацией H^+ и даже – в нейтральной среде, если сами металлы очень активны (K, Na, Mg).

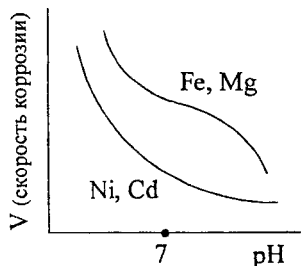
Во втором случае (с кислородной деполяризацией) роль окислителя, связывающего электроны на «плюсе», играет растворенный молекулярный кислород. Этот процесс протекает в тех случаях, когда активность металлов невелика или же растворы близки к нейтральным – не слишком кислые.



Возможна и смешанная деполяризация, в которой принимают участие и O_2 , и H^+ . Наконец, в процессе деполяризации могут участвовать и другие окислители, например, ионы Fe^{3+} : $Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$.

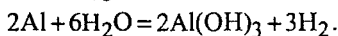
На процесс электрохимической коррозии оказывают влияние pH и температура. Температура ускоряет коррозию, поскольку увеличивается скорость реакции и быстрее растворяются продукты коррозии.

Влияние pH коррозионной среды на различные металлы значительно различается.

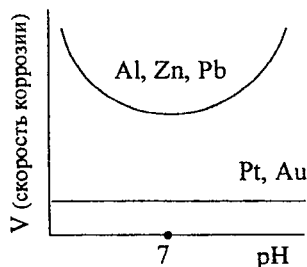


При малых pH (высокая концентрация H^+) повышается электропроводность, что ускоряет электрохимические процессы, хорошо растворяются продукты коррозии. При малых и высоких pH увеличивается скорость коррозии амфотерных металлов.

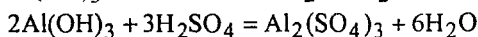
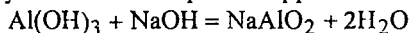
Алюминий реагирует с водой, давая пленку $Al(OH)_3$:



Эта пленка нерастворима в воде, при pH=7 скорость коррозии минимальна.

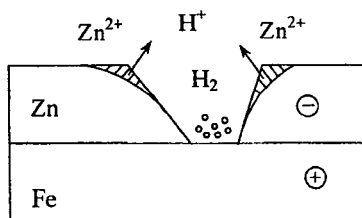


$\text{Al}(\text{OH})_3$ растворим, однако, и в щелочной среде ($\text{pH} > 7$), и в кислой ($\text{pH} < 7$), что увеличивает скорость коррозии:



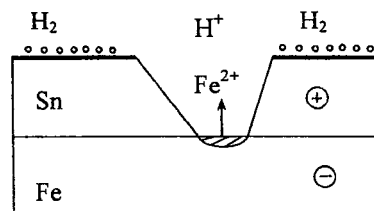
Макрогальванокоррозия. В основе процесса лежит *макроэлемент* – коррозионный элемент, электроды которого имеют размеры, хорошо различимые невооруженным глазом.

Коррозионные макроэлементы возникают во всех случаях, когда в той или иной конструкции в присутствии электролита соприкасаются металлы, сильно различающиеся по своему положению в ряду напряжений.



$$\varphi_{\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$$

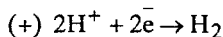
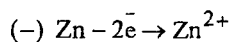


$$\varphi_{\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$$

Цинковое покрытие на железе нарушено в кислой среде. Возникает коррозионный элемент, в котором «минусом» является цинк как менее благородный металл, а «плюсом» – железо.

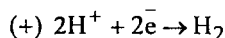
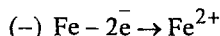
Процессы:



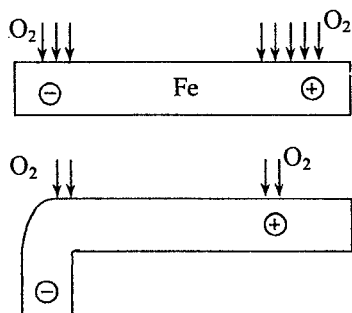
Покрытие из менее благородного металла носит название «анодного»,

оно электрохимически разрушается при нарушении его целостности.

Оловянное покрытие при нарушении его целостности является «плюсом» макроэлемента, процессы в кислой среде:



Покрытие из более благородного металла (по ряду напряжений) носит название «катодного», при нарушении его целостности электрохимически разрушается защищаемый металл.



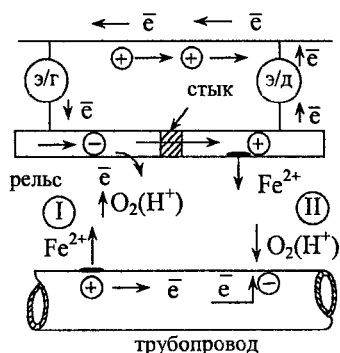
Процесс макрогальванокоррозии, помимо контакта двух металлов, может протекать и при неравномерной аэрации (неравномерном доступе кислорода) различных участков поверхности одного и того же металла.

Участок, к которому кислорода поступает больше, является «плюсом» макроэлемента и не разрушается.

Макрогальванокоррозия может возникнуть и при контакте механически деформированного (–) и недеформированного (+) участков металла – при одинаковой аэрации. Деформация меняет энергетическое состояние металла.

4) Электрокоррозия

При электрокоррозии идет процесс электролиза под действием электрического тока от внешнего источника.



недостаточна. Блуждающие токи могут возникнуть и от телеграфа (заземление).

Возникают два электролизных участка: I, где рельс (слева от стыка) играет роль катода (–), а участок трубопровода под ним – роль анода (+);

II – справа от стыка, рельс – анод (+), трубопровод – катод (–). Трубопровод как бы электрически подключается параллельно рельсу.

Процессы: катод $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ или $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$; анод $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

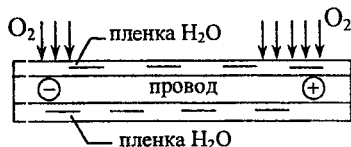
Слева от стыка разрушается трубопровод, справа – рельс. Электрокоррозии подвергаются водопроводные, газовые, тепловые и др. трубы.

Блуждающий ток силой в 1 А вызывает разрушение в анодных зонах около 9 кг Fe или 36 кг Pb в год, что создает опасность аварии, т.к. разрушение происходит *локально*, на ограниченном участке.

5) Атмосферная и почвенная коррозия

На практике обычно рассматривают коррозию металла в атмосфере или в почве. Эти виды коррозии обладают признаками как химической, так и электрохимической коррозии.

Рассмотрим коррозионное разрушение стальных проводов в *атмосферных условиях*.



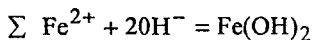
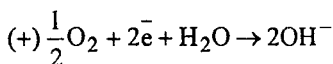
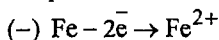
На проводах адсорбируется влага, причем количество выпадающей влаги зависит от относительной влажности воздуха H .

Если $H \leq 30\%$, то воздух считается весьма сухим, при $H=50\div 60\%$ – нормальная влажность, при $H \geq 80\div 90\%$ – весьма высокая влажность. При $H = 100\%$ воздух насыщен водяными парами. Заметное ускорение коррозии у большинства металлов начинается в интервале $H = 70\div 80\%$, например, для стали – см. рисунок.



В адсорбированной влаге растворяются CO_2 и SO_2 , содержащиеся в атмосфере города в больших количествах, влага на поверхности провода превращается, таким образом, в электролит.

Далее получает развитие процесс макрогальванокоррозии с неравномерной аэрацией:

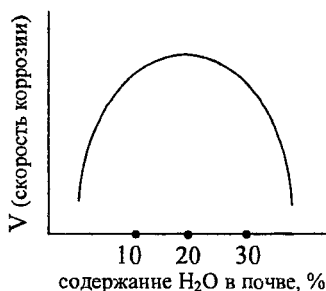


Следующая стадия ржавления проводов – протекание химического процесса: $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Образуется оранжево-желтая гелеобразная ржавчина $\text{Fe}(\text{OH})_3$, до известной степени предохраняющая металл от дальнейшего разрушения. Однако вследствие потери 1 молекулы воды: $\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{FeO} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ переходит в кристаллический оксид-гидроксид трехвалентного железа $\text{O} = \text{Fe} - \text{O} - \text{H}$, который в силу несоответствия типов кристаллических структур железа и пленки не может защитить металл от коррозии.

Возвращаясь к делейской колонне, которая не подвергается атмосферной коррозии в условиях жаркого тропического климата, необходимо отметить, что колонна эта аккумулирует за день такое количество тепла, что на ней не может выпасть роса, а значит, процесс коррозии ее протекает по химическому механизму, т.е. *очень медленно*, несмотря на то, что материал колонны – техническое железо довольно низкого качества.

Почвенная коррозия – коррозионное разрушение металлов в почве. Повышенная агрессивность наблюдается у кислых почв (торфянистых и болотистых). Наименее активны сухие песчаные – с большим омическим сопротивлением.



Значительное влияние на скорость коррозии оказывает структура почвы, ее аэрация (доступ воздуха к металлу, находящемуся в почве), присутствие агрессивных действующих веществ и т.д.

В почве с влажностью меньше 10% металлы корродируют слабо (см. рис.). Повышение влажности усиливает коррозию, но при очень большой влажности коррозия практически прекращается.

т.к. вода, заполняя поры в почве, препятствует доступу кислорода. В таких условиях коррозия интенсивно развиваться не может.

б) Методы борьбы с коррозией

Методы борьбы с коррозией различны и многообразны:

– **Антикоррозийное легирование металла** – введение в металл легирующих добавок, чтобы повысить коррозионную стойкость основного металла.

– **Защитные покрытия.**

а) **Металлические покрытия** (защитные металлы – Zn, Cd, Al, Cr, Sn, Pb, Ni, Cu, Ag, Au, Pt): **анодные покрытия** – металлы менее благородные, чем защищаемый (например, оцинкованное железо); **катодные** – более (например,

белая жечь – железо, покрытое оловом). Защитные металлические покрытия наносятся гальваническим путем, методом горячего покрытия, под давлением сжатого воздуха – *металлизация*, диффузионным способом – *алитирование* (в случае Al); путем *плакирования*, т.е. покрытия листового материала тонким слоем другого материала – с последующим пропусканием через прокатные валки; путем *контактного покрытия* – с использованием химической реакции замещения и т.д.

б) Неметаллические покрытия – органические и неорганические. К органическим покрытиям относятся всевозможные лаки и краски, покрытие металла резиной (гуммирование), бакелитом, битумом, асфальтом; предохранительные смазки невысыхающими минеральными маслами – солидолом или техническим вазелином (при длительном хранении или транспортировке). **Неорганические** покрытия – эмалирование, торкретирование (покрытие тонким слоем бетона – торкретом).

в) Химические покрытия – обработка поверхности защищаемого металла химическими реагентами с целью получения на нем пленки его химического соединения, стойкой против коррозии. По своему составу защитные пленки подразделяются на *оксидные*: оксидирование – *термическое* (воронение, синение), *химическое*, *анодирование*; *фосфатные*, *хроматные*. Применяется также *азотирование* и *цианирование*.

– **Ингибиторы (замедлители) коррозии.** С коррозией металлов борются, изменяя химический состав коррозионной среды с целью уменьшения ее агрессивности. Например, добавка к воде десятых долей процента хромата натрия Na_2CrO_4 заметно снижает скорость коррозии железа и стали. Такое же действие оказывают гексаметафосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_6$, Na_2SiO_3 и NaNO_2 . В случае алюминия – добавки Na_2SiO_3 и гексафторсиликата калия K_2SiF_6 .

Вещества, присутствующие даже в малых количествах в коррозионно-активных средах и замедляющие процесс разрушения металла – замедлители (ингибиторы) коррозии.

Электродные потенциалы стали и сплавов олова в присутствии NaNO_2 смещаются в положительную сторону, благодаря осаждению продуктов коррозии в виде тонкой пленки на поверхности металла.

Летучие ингибиторы эффективны для защиты от атмосферной коррозии, поскольку они, обладая высокой упругостью пара, способны испаряться, а затем, конденсируясь, осаждаться вместе с влагой на поверхности металла.

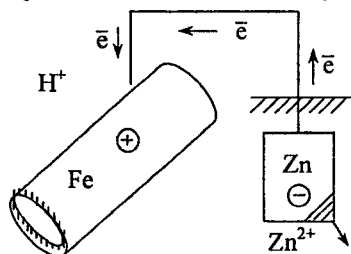
Добавки – ингибиторы к смазочным маслам, т.к. масла частично разлагаются под воздействием высокой температуры и кислорода воздуха, а кислые продукты вызывают коррозию вкладышей подшипников из Pb, Cu, Cd и других металлов. В роли ингибиторов для смазочных масел выступают олеат никеля $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2\text{Ni}$, рицинолеат кальция $(\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{OHCOO})_2\text{Ca}$ и др.

Антикоррозийные присадки к маслам образуют на поверхность детали тонкую прочную защитную пленку, предохраняя металл от воздействия на него кислых продуктов, вступают в реакцию с кислыми продуктами, нейтрализуют их, превращая в вещества, не действующие на металл коррозионным образом.

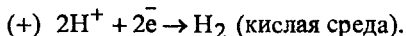
Вещества, воздействующие на коррозионную среду, – ингибиторы, а на защищаемый металл – пассиваторы.

– Протекторная защита и электрозащита (катодная и анодная).

Основная реакция коррозии $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + n\bar{e}$. Если создать каким-либо способом встречный поток электронов, то равновесие реакции коррозии будет резко смещено влево, и коррозия затормозится.



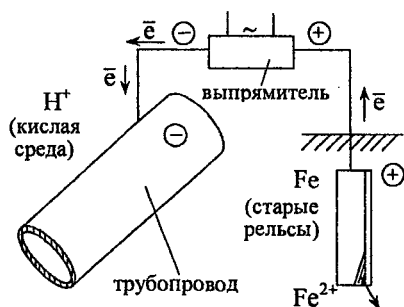
При протекторной защите защищаемый металл (например, стальной трубопровод) приводят в контакт с менее благородным металлом – цинковыми или магниевыми пластинами – **протекторами**. Возникает гальванический элемент: $(-) Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$



Поток электронов направляется от протектора к защищаемому металлу.

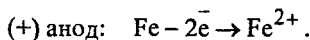
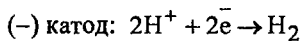
Протекторная защита используется для защиты магистральных трубопроводов и корпусов кораблей, при этом присоединяющий проводник располагается вне электролита.

– **Катодная электрозащита**. Защищаемая конструкция присоединяется к катоду, а специальный анод, находящийся в той же среде, к аноду внешнего источника постоянного тока (см. рис.)



Поддерживается постоянный оптимальный катодный потенциал.

При этом протекает процесс электролиза:



Уже слабые токи могут полностью подавить коррозию, т.к. коррозионные токи обычно имеют плотность порядка $10^{-6} \div 10^{-7} \text{ А/см}^2$.

Электрозащита имеет преимущества по сравнению с протекторной, т.к. радиус действия электрозащиты достигает ~2000 м, тогда как у протекторной не превышает 50 м, что требует применения целой серии протекторов.

– **Анодная электрозащита.** Используется анодная поляризация защищаемого металла. Этот метод применим лишь к металлам и сплавам, способным легко «пассивироваться» при смещении их потенциала в положительную сторону. Анодную защиту применяют, например, для предотвращения коррозии нержавеющей стали в условиях сернокислотного производства.

Х. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

1) Адгезия, когезия, сорбция: адсорбция и абсорбция. Физическая адсорбция. Хемосорбция. Величина адсорбции

Адгезия – проявление межмолекулярных сил между разнородными молекулами (А – В).

Когезия – между однородными молекулами, это связи типа А – А или В – В.

Межмолекулярные адгезионные явления лежат в основе смачивания, прилипания, сорбции.

Сорбция (от лат «sorbeo» – поглощаю) – процесс поглощения одного вещества поверхностью или всем объемом другого вещества. Поглощаемое вещество – газ, жидкость или растворенный компонент – **сорбат** (сорбтив), поглотитель – **сорбент** (чаще всего это – твердое тело).

Сорбент поглощает сорбат или только поверхностью (**адсорбция**) или всем объемом (**абсорбция**). Часто эти процессы протекают совместно.

Адсорбция – это фактически процесс **сгущения** (концентрации) вещества в пограничном слое у поверхности раздела фаз (Т – Г, Т – Ж, Ж – Г). Поглощение, начинаясь с поверхности, может распространиться на весь объем поглотителя – и тогда это – **абсорбция**.

Физическая адсорбция: адсорбат и адсорбент связаны лишь слабыми силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса), тепловой эффект $\sim 8\div 20$ кДж/моль.

При **хемосорбции** поглощаемое вещество химически взаимодействует с поглотителем. В результате проявления сил химической связи на поверхности адсорбента образуется новое химическое соединение. Теплота хемосорбции сопоставима с тепловыми эффектами экзотермических реакций. Пример хемосорбции – адсорбция кислорода металлами. Хемосорбция, распространившись на весь объем поглотителя, переходит в обычную гетерогенную реакцию.

Наибольшее значение в научной и производственной практике имеет адсорбция.

Адсорбционная способность адсорбента определяется по удельной площади поверхности S^0 : $S^0 = \frac{S}{m}$, где S – площадь поверхности адсорбента, а m – его масса; $m = d \cdot V$, где d – плотность, V – объем адсорбента.

$$S^0 = \frac{S}{d \cdot V} = \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{d} = \frac{1}{d} \cdot \delta, \quad \delta = \frac{S}{V}.$$

δ – степень дисперсности (раздробленности) адсорбента.

Адсорбционная способность тем больше, чем больше δ (или чем меньше линейные размеры частиц, на которые раздроблен адсорбент). Активированный уголь, силикагель, цеолиты – алюмосиликаты имеют удельную площадь поверхности в несколько сотен и даже тысяч м^2 на 1 г.

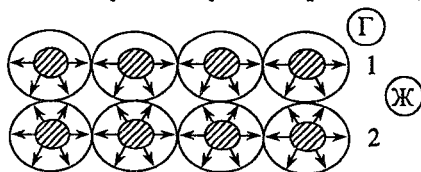
Величина адсорбции – способность адсорбента поглощать адсорбат – это избыток массы адсорбата в пограничном слое над массой его в равном объеме окружающей среды, отнесенный к единице поверхности адсорбента (моль/см^2 или моль/м^2).

Иногда величину адсорбции выражают в молях адсорбата на м^2 поверхности адсорбента. Если величина поверхности адсорбента неизвестна (довольно часто), то величина адсорбции – в молях на 1 г адсорбента.

2) Механизм адсорбции

Адсорбция связана с особым энергетическим состоянием частиц на поверхности адсорбента в отличие от энергетического состояния частиц, находящихся в его объеме.

Поверхности раздела фаз: Ж–Ж, Ж–Г, Ж–Т, Т–Г, в данном случае Ж–Г.



Молекулы жидкости слоя 1 обладают избытком энергии по сравнению с молекулами слоя 2. Силы, действующие на молекулы слоя 1 не скомпенсированы, они стремятся втянуть эти молекулы

внутрь слоя и сократить величину поверхности раздела. Нескомпенсированность межмолекулярных сил у молекул поверхностного слоя выражается как некоторый избыток энергии поверхностного слоя, которая может быть снижена за счет возникновения адсорбционных взаимодействий с молекулами, атомами и ионами адсорбата.

Избыток свободной энергии в поверхностном слое, отнесенный к 1 см^2 поверхности поглощающего тела, носит название поверхностного натяжения σ [дин/см или эрг/см 2]. $1 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2} = 1 \frac{\text{дина}}{\text{см}} = 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$.

Поверхностное натяжение – не полная энергия поверхности, оно представляет собой максимальную полезную работу, затрачиваемую на образование единицы поверхности (1 см^2), т.е. фактически удельный (на 1 см^2) изобарно-изотермический потенциал поверхности. *За счет этой избыточной энергии и происходит притяжение поверхностью адсорбента молекул газов и растворенных веществ.*

Значения σ , дин/см, при $t = 20^\circ \text{C}$ для некоторых жидких и твердых тел: $\text{BCl}_3 - 16,7$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 22,03$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO} - 23,7$; C_6H_{12} (циклогексан) – 26,54; $\text{CHCl}_3 - 27,1$; $\text{C}_6\text{H}_6 - 26,54$; $\text{AlCl}_3 - 39,5$; $\text{H}_2\text{O} - 72,583$; $\text{Hg} - 471,6$; $\text{MgO}(t) - 740$; $\text{Al}(t) - 1909$; $\text{W}(t) - 6814$ и т.д.

3) Термодинамика поверхностных явлений

При образовании поверхности площадью Δs $\Delta G = \sigma \cdot \Delta s$, где σ – фактор интенсивности, а Δs – фактор экстенсивности (емкости).

Ранее было показано: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$; $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$.

Пренебрегая изменением величины поверхности Δs с температурой, имеем:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \Delta s \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p, \text{ откуда } \Delta S = -\Delta s \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p.$$

Из $G = H - TS$ следует $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$, т.е.

$$\Delta H = \sigma \cdot \Delta s - T \cdot \Delta s \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p = \Delta s \left[\sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p \right].$$

Поскольку с ростом T поверхностное натяжение уменьшается $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p < 0$, из $\Delta S = -\Delta s \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p$ следует, что $\Delta S > 0$, т.е. **образование новой**

поверхности сопровождается увеличением энтропии. Оно происходит с поглощением теплоты из окружающей среды и сопровождается охлаждением, если не подводить требуемого количества теплоты извне.

Вещество расширяется с ростом T , ослабевают силы взаимного притяжения между молекулами, что и приводит к уменьшению σ . Существует температура, при которой $\sigma = 0$, т.е. выше этой температуры вещество не может находиться в жидком состоянии (**критическая температура**).

Условие самопроизвольного протекания процесса при T и p постоянных: $dG < 0$, т.е. $\sigma \cdot ds < 0$. **При постоянстве поверхностного натяжения σ самопроизвольно могут протекать процессы, сопровождающиеся уменьшением поверхности, а не увеличением ее.** Условие равновесия $s_{\min}$, $ds = 0$.

Самопроизвольное течение процесса в направлении уменьшения суммарной поверхности s (при $\sigma = \text{const}$) приводит к уменьшению дисперсии, т.е. к укрупнению частиц, что и влечет за собой уменьшение поверхности. Этим и объясняется слияние мелких капель в туманах, дождевых облаках и эмульсиях. Дисперсные системы разрушаются: туманы и облака проливаются дождем, эмульсии расслаиваются, коллоидные растворы коагулируют.

В отсутствие каких-либо воздействий жидкость стремится уменьшить свою поверхность, поскольку это приводит к уменьшению G – энергии Гиббса. Поэтому жидкость стремится принять форму сферической капли, т.к.

шар имеет наименьшую поверхность (при заданном объеме). Такую же форму принимает пузырек газа в жидкости.

Если в той или иной системе $s = \text{const}$ (поверхность не может изменяться), то из выражения $\Delta G = s \Delta \sigma$, следует, что самопроизвольное протекание процесса ($s d\sigma < 0$) возможно за счет уменьшения σ на границе раздела фаз. Это и является причиной адсорбционных процессов, состоящих в изменении концентрации и состава веществ на границе раздела фаз.

Все самопроизвольные процессы на границе раздела фаз происходят в направлении уменьшения свободной поверхностной энергии. Положительная адсорбция, приводящая к повышению концентрации вещества в пограничном слое, возможна, если уменьшается величина поверхностного натяжения (и тем самым уменьшается изобарный потенциал поверхности).

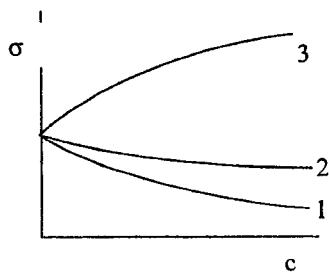
3.1) Поверхностное натяжение твердых тел. Принцип Гиббса-Кюри

Поверхностное натяжение твердых тел влияет на многие их свойства.

В **кристаллах** силы взаимного притяжения частиц в различных направлениях неодинаковы, поэтому и поверхностное натяжение разных граней кристалла неодинаково. Наименьшее суммарное значение изобарного потенциала всей поверхности кристалла $\Sigma(\sigma \cdot s)$ достигается при определенном соотношении в размерах его граней – в отличие от жидкости, где оно достигается при шарообразной форме. С этим связана определенная геометрическая форма кристаллов. **Та форма кристалла, которая отвечает наименьшему значению суммарной поверхностной энергии всех граней $\Sigma(\sigma s)_{\min}$, обладает наибольшей устойчивостью (принцип Гиббса-Кюри).**

3.2) Поверхностное натяжение растворов

Поверхностное натяжение растворов зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от концентрации последнего и от температуры. Поверхностное натяжение как функция концентрации растворенного вещества при $T = \text{const}$ – **изотерма поверхностного натяжения** $\sigma = f(c)$.



Растворенные вещества или понижают σ растворителя (это поверхностно-активные вещества ПАВ), или повышают (поверхностно-инактивные вещества ПИАВ), или не влияют на σ .

1 и 2 – для ПАВ, у 1 – бóльшая поверхностная активность; 3 – ПИАВ.

Разность $c(\Delta c)$ в поверхностном слое и в таком же слое внутри объема раствора – *поверхностный избыток вещества* Γ (гамма). Для ПАВ $\Gamma > 0$, $\frac{d\sigma}{dc} < 0$. По отношению к воде ПАВ – мыло, жиры, олеиновая кислота и др.

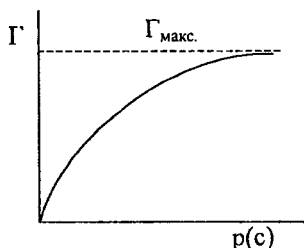
ПИАВ адсорбируются отрицательно, т.е. для них $\Gamma < 0$ (концентрация в поверхностном слое меньше, чем в объеме), $\frac{d\sigma}{dc} > 0$. В растворах сильных электролитов поверхностные молекулы воды втягиваются внутрь раствора с большей силой, чем в чистой воде.

Адсорбция ПАВ уменьшает энергию химических связей в поверхностном слое твердого тела и соответственно уменьшает прочность последнего (эффект П. Ребиндера). Это явление положено в основу физико-химической механики: ускоряются процессы механической обработки металлов, бурения горных пород и др.

4) Изотерма адсорбции Лэнгмюра, эмпирическое уравнение Фрейндлиха

Поверхность твердых тел, как и жидкостей, обладает избыточной свободной энергией Гиббса. Твердые тела не могут (в отличие от жидкостей) изменять площадь поверхности путем самопроизвольного изменения формы. Поэтому тенденция к уменьшению избыточной поверхностной энергии Гиббса в системах Т–Г, Т–Ж.Р проявляется в способности к удерживанию на твердой поверхности молекул газа или растворенного вещества. Последнее возможно, если молекулы растворенного вещества взаимодействуют с поверхностью сильнее, чем с молекулами растворителя (адсорбция).

Величина адсорбции зависит от природы адсорбента и адсорбата и от условий протекания: от давления газа (или концентрации растворенного вещества) и от температуры.



Зависимость адсорбируемого количества газа (или другого вещества) Γ от давления (или концентрации) адсорбата при постоянной температуре – *изотерма адсорбции*.

С ростом давления увеличивается количество адсорбируемого вещества. Влияние давления более всего сказывается в области низких давлений, где адсорбируемое количество газа прямо пропорционально его давлению. В дальнейшем ход кривой меняется, имеет место постепенное насыщение поверхности адсорбента.

При адсорбции происходит постепенное заполнение молекулами адсорбируемого вещества поверхности адсорбента: вначале заполняются наиболее активные участки, а затем и вся поверхность. Молекулы могут образовывать второй и третий слои, т.е. возможны мономолекулярная и полимолекулярная адсорбции. Если адсорбция *мономолекулярна*, то толщина адсорбционного слоя ограничена, и, следовательно, Γ не может превысить некоторую предельную величину $\Gamma_{\text{макс}}$ (рис.)

Дж. Ленгмюр при выводе уравнения изотермы сделал следующие допущения: а) все места адсорбента одинаковы, адсорбция на одном из них не влияет на состояние другого; б) взаимодействие между адсорбированными частицами пренебрежимо мало; в) адсорбционный слой мономолекулярен, т.е. состоит из одного слоя молекул; адсорбция *локализованная*, – нет перемещения адсорбционного комплекса вдоль поверхности адсорбента.

Имеем поверхность адсорбента, часть которой уже занята молекулами газа. Если вся поверхность равна единице, а занята доля, равная θ , то, очевидно, доля $(1 - \theta)$ свободна: $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{макс}}}$, следовательно, θ – степень заполнения адсорбента адсорбатом. Число конденсирующихся молекул (моль/сек) пропорционально давлению газа p и доле поверхности, которая остается свободной.

Скорость связывания молекул газа поверхностью (скорость адсорбции): $v_1 = k_1 p(1 - \theta)$, т.к. для того, чтобы молекула адсорбировалась, она должна удариться о поверхность и попасть на незанятое место. Число ударов пропорционально p , а вероятность попадания на незанятое место пропорциональна их числу.

Молекула десорбируется, когда энергия ее окажется достаточной для того, чтобы оторваться от поверхности. Число таких молекул пропорционально общему числу адсорбированных молекул, т.е. $v_2 = k_2 \cdot \theta$, k_1 и k_2 – константы скорости процессов адсорбции и десорбции.

Адсорбционное равновесие:

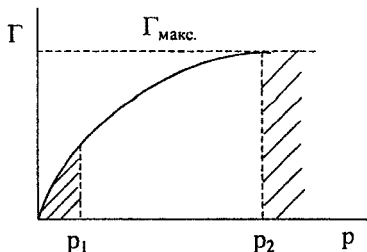
$v_1 = v_2$; $k_1 p(1 - \theta) = k_2 \cdot \theta$; $\frac{k_1}{k_2} = K_p = \frac{\theta}{p(1 - \theta)}$, где K_p – константа адсорбционного равновесия при заданной температуре.

$$\text{Находим } \theta: \theta = \frac{K_p \cdot p}{1 + K_p \cdot p} \text{ или } \theta = \frac{\frac{k_1}{k_2} \cdot p}{1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot p}.$$

$$\text{Подставляем } \theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{макс}}}, \text{ получаем } \Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \cdot \frac{K_p \cdot p}{1 + K_p \cdot p}.$$

Последнее уравнение и есть уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра для одного компонента.

p – равновесное парциальное давление адсорбата.



$\Gamma = f(p)$ – гипербола. При малых p : $\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \cdot K_p \cdot p$ (фактически закон Генри).

В области больших давлений $K_p \cdot p \gg 1$, $\Gamma = \Gamma_{\text{макс}}$, т.е. произошло **насыщение**.

Уравнение изотермы Лэнгмюра хорошо передает зависимости в области низких и в области высоких давлений, но не всегда оправдывается в промежуточной области ($p_1 \div p_2$).

Чтобы **десорбироваться**, молекула должна иметь энергию не ниже определенного значения λ . Чем больше λ (энергия адсорбции), тем меньше молекул десорбируется.

k_1 слабо зависит от температуры, k_2 (определяющая долю адсорбированных молекул, которые имеют энергию большую, чем λ) существенно зависит от температуры: $k_2 = k_0 \cdot e^{-\frac{\lambda}{RT}}$ (закон Больцмана).

$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1}{k_0} \cdot e^{\frac{\lambda}{RT}}$, т.е. с ростом температуры K_p уменьшается, а, следовательно, уменьшается и Γ (количество адсорбированного вещества).

Процесс адсорбции экзотермичен: поглощение вещества протекает с выделением теплоты, десорбция – с поглощением теплоты. Согласно принципу Ле-Шателье, рост температуры уменьшает количество адсорбированного вещества, с понижением температуры процесс адсорбции усиливается.

Если адсорбируется несколько газов, то для « i -того» компонента:

$$\theta_i = \frac{K_{p_i} \cdot p_i}{1 + \sum K_{p_i} \cdot p_i}.$$

Лэнгмюр упростил действительную картину адсорбции. На самом деле поверхность адсорбента энергетически неоднородна, между адсорбированными частицами имеет место взаимодействие, адсорбция – **полимолекулярна**.

$\Gamma = f(c)$ или $\Gamma = f(p)$ – зависят от характера неоднородностей, на развитой поверхности возникает значительное силовое поле. Адсорбированный газ нередко ведет себя как двухмерная жидкость.

Для адсорбции на неоднородной поверхности было предложено эмпирическое уравнение (Фрейндлих):

$$\theta = K_p \cdot p^{\frac{1}{n}}, \quad \theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{макс}}}, \quad \Gamma = \underbrace{\Gamma_{\text{макс}} \cdot K_p}_{K} \cdot p^{\frac{1}{n}} = k \cdot p^{\frac{1}{n}},$$

где: «к» и «n» – эмпирические коэффициенты, постоянные для данного адсорбента и газа при данной температуре.

Уравнение Фрейндлиха не отражает особенностей адсорбционной изотермы в области низких и высоких давлений, но для *обширной области промежуточных давлений* хорошо согласуются с опытными данными.

В логарифмическом виде:

$$\lg \Gamma = \lg K + \frac{1}{n} \lg p, \quad \text{т.е. } \lg \Gamma = f(\lg p) - \text{прямая линия.}$$

В процессе адсорбции большое значение имеет характер соприкасающихся фаз: *полярны* они или *неполярны*. Рассмотрим два поглотителя: активированный уголь (неполярный адсорбент) и силикагель (полярный).

Поглотитель	Активированный уголь (C)	Силикагель (SiO ₂)	<i>Уголь</i> адсорбирует растворенные вещества из водных растворов, не поглощая воду. В органических растворах поглощает растворитель. <i>Силикагель</i> адсорбирует растворенные вещества из органических растворов, в водных растворах поглощает воду.
характер поверхности	неполярная	полярная	
адсорбат H ₂ O (поляр)	не смачивается, гидрофобен	смачивается, гидрофилен	
адсорбат C ₆ H ₆ (неполяр)	смачивается	не смачивается	
водные растворы	адсорбирует растворенные в-ва	адсорбирует воду	
органические растворы	адсорбирует растворитель	адсорбирует растворенные в-ва	

Вода не смачивает уголь, он *гидрофобен*. Силикагель – *гидрофилен*, хорошо смачивается водой.

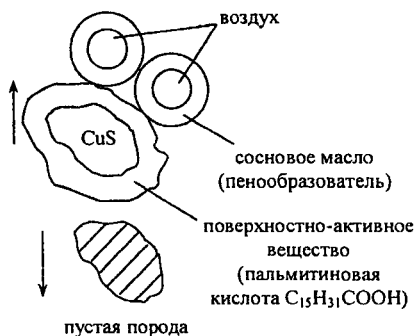
Неполярная жидкость C₆H₆ (бензол) хорошо смачивает уголь и не смачивает силикагель.

5) Практическое использование адсорбции. Хроматография

- В гетерогенном катализе как в реакциях с участием газов, так и растворов, решающую роль играет процесс адсорбции реагирующих веществ твердым катализатором;

- Применение твердых адсорбентов для очистки газов или растворов от нежелательных примесей или загрязнений. Применение активированного угля в противогазах (академик Н.Д. Зелинский);
- Очистка и осушка газов в производственных условиях, осветление и обезжелезивание растворов в производстве сахара, глюкозы, нефтепродуктов, фармацевтических препаратов и др.;
- Извлечение какого-либо ценного продукта, находящегося в виде примеси в газе или в растворах;
- В процессах крашения имеет место адсорбция красителя с последующими химическими реакциями в адсорбционном слое;
- Гидрофобизация цемента и других строительных материалов;
- Сорбция и десорбция газов в электровакуумной технике. Азот, водород, кислород и др. сорбируются стеклом и металлическими частями вакуумных приборов. Удаление газов производится длительной откачкой с одновременным нагревом для облегчения десорбции газов. Остатки газов поглощаются сорбентами (геттерами), введенными в приборы. В роли геттеров выступают Ва, Ti, Zr, La, Ce, Th, Nb, Ta и др. Геттеры поддерживают в приборах вакуум, обеспечивающий их нормальную и продолжительную работу.
- На различной смачиваемости ценных составляющих руды и пустой породы основан метод разделения и обогащения руд цветных металлов – **флотация**.

Руду измельчают до порошкообразного состояния, приготавливают суспензию с водой, добавляют флотореагенты, делающие ценную составляющую руды гидрофобной, а пустую породу гидрофильной; добавляют пенообразователь (сосновое масло) и продувают суспензию воздухом.



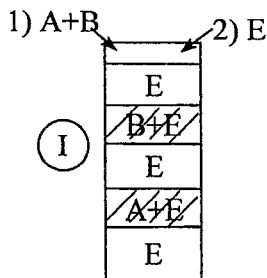
Пена выносит ценную составляющую (гидрофобную) в специальные сборники, а пустая порода (гидрофильная) оседает на дно чана. Флотационному обогащению подвергаются никелевые, медно-никелевые и др. руды, в которых содержание ценных составляющих не превышает 1-2%, а иногда и меньше.

- Адсорбционные процессы лежат в основе различных видов хроматографии. Термин «хроматография» происходит от слов «хрома» – цвет и «графо» – пишу. Русский ботаник М.С. Цвет впервые применил этот метод для разделения окрашивающих пигментов растений (отсюда и название). В настоящее время хроматография широко используется для разделения и

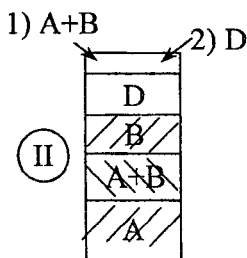
очистки веществ, появилась даже новая марка чистоты – «хроматографически чистый».

Рассмотрим кратко метод жидкостно-адсорбционной хроматографии по способу выполнения: *проявительный, вытеснительный и фронтальный*.

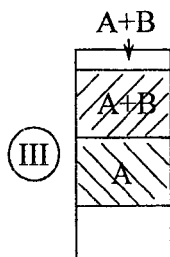
В хроматографическую колонку – трубку с адсорбентом (силикагель, Al_2O_3 , MgO или активированный уголь) подается раствор, содержащий компоненты А и В, причем вещество В адсорбируется сильнее, чем А.



Проявительный метод I, он же *элюэнтный* или *метод промывания*. После подачи смеси А+В, которая адсорбируется поглотителем, подают жидкость Е (проявитель), адсорбирующуюся слабее обоих компонентов А и В. Проявитель вымывает оба компонента, но преимущественно компонент А, т.к. он адсорбируется слабее. Через определенное время наблюдается разделение компонентов А и В по зонам. В конечном итоге А и В будут выведены из колонки, причем А и В отделены друг от друга чистым проявителем.



При вытеснительном методе II (вытеснительном промывании) применяется промывающая жидкость D, адсорбирующаяся сильнее, чем компоненты А и В. В результате с адсорбента вытесняются оба компонента А и В, но А вытесняется быстрее. Образуются три зоны. На выходе из колонки определенную часть каждого компонента можно получить в чистом виде, но некоторая доля их так и остается в смеси.



При фронтальном методе III через колонку пропускают только разделяемую смесь. Компонент А адсорбируется слабее, вследствие чего удастся получить в чистом виде только часть компонента А.

Описанные методы хроматографии применимы и для разделения смеси газов, в этом случае они носят название *адсорбционно-газовой хроматографии*.

Помимо приведенных методов хроматографии, существуют также распределительная хроматография, ионно-обменная, бумажная и тонкослойная хроматография.

ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ

1) Идентификация веществ, аналитический сигнал, аналитические реакции, реагенты

Научные исследования и промышленные технологии требуют проведения *идентификации* (обнаружения) компонентов, составляющих исследуемое или обрабатываемое вещество, а также *количественной оценки* (*измерения*) его элементного состава.

Определение компонентов (*качественный анализ*) и их содержания (*количественный анализ*) осуществляется химическими, физико-химическими и физическими методами. Качественный анализ вещества всегда предшествует количественному.

Сущность всех используемых методов – установление связи между изменением каких-либо свойств вещества (*аналитическим сигналом*) и его составом, что позволяет выполнить качественный анализ – *идентифицировать вещество*. По *измеренной величине* аналитического сигнала вычисляют количество компонента или его концентрацию в веществе, т.е. проводят *количественный анализ*.

Анализ неизвестного вещества (его идентификацию) осуществляют после обнаружения и удаления других веществ, мешающих анализу данного вещества.

Химическую реакцию, сопровождающуюся *аналитическим признаком* (или *аналитическим сигналом*), по которому можно судить о наличии определяемого вещества, называют *аналитической реакцией*. Она должна обладать низким пределом обнаружения: в современном качественном анализе предел обнаружения ионов $0,1 \text{ мкг}$ (10^{-7} г в 1 мл раствора).

Уточним понятие аналитического признака (сигнала). Это визуально наблюдаемое или инструментально фиксируемое изменение свойств веществ (фазовое состояние, оптические и электрохимические параметры и т.д.), вступающих в аналитические реакции. К аналитическим признакам, например, относятся:

- образование (или растворение) осадка с определенными свойствами (цветом, растворимостью в тех или иных растворителях, формой кристаллов и т.д.);
- получение при действии реактива окрашенного растворимого соединения, например, синего аммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и т.п.

Для проведения качественных аналитических реакций необходимо к анализируемому раствору добавлять строго определенные вещества – *реагенты*.

В химическом анализе используют практически все известные типы реакций – осаждения, нейтрализации, окисления-восстановления, комплексообразования и др.

Аналитические реакции подразделяются на *общие, групповые, селективные и специфические*.

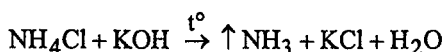
Общие реакции – с одинаковым аналитическим сигналом для многих ионов (применяемый реагент также называют общим).

Групповые реакции (частный случай общих реакций) – для выделения определенной группы ионов, обладающих близкими свойствами.

Общие и групповые реакции применяют для выделения и разделения ионов сложной смеси.

Селективные (избирательные) **реакции** позволяют в смеси ионов обнаружить ограниченное число катионов или анионов.

Специфические реакции обладают аналитическим эффектом, характерным для одного иона в присутствии других ионов. Таких реакций крайне мало. Например, ион NH_4^+ в смеси ионов можно обнаружить, действуя избытком щелочи:



Аммиак обнаруживают по изменению цвета индикаторной бумаги или органолептически (по запаху).

Свойства вещества, как уже указывалось ранее, во «введении», зависят от его чистоты.

Простое вещество (или соединение) содержит основной компонент и примеси – посторонние вещества. Если примеси содержатся в очень малых количествах, их называют «следами». Так, содержание примесей в $10^{-3} \dots 10^{-1}\%$ (мол.) – «следы»; $10^{-6} \dots 10^{-3}\%$ (мол.) – «микроследы»; $10^{-9} \dots 10^{-6}\%$ (мол.) – «ультрамикроследы»; менее $10^{-9}\%$ (мол.) – «субмикроследы». В аналитической химии вещество называется «высокочистым» при содержании примесей в нем не более $10^{-4} \dots 10^{-3}\%$ (мол.) и «особочистым» (ультрачистым) при содержании примесей ниже $10^{-7}\%$ (мол.).

Химическая идентификация веществ включает в себя следующие этапы:

- **Отбор пробы для анализа.** Средний состав ее должен соответствовать среднему составу всей партии анализируемого объекта;
- **Разложение пробы и переводение ее в раствор.** Пробу растворяют в воде или обрабатывают кислотами (щелочами), при необходимости анализируемый материал сплавляют с различными веществами;
- **Проведение аналитической химической реакции.** На определяемый компонент пробы X воздействуют реагентом R , образуется продукт P :
$$X + R \rightarrow P.$$
- **Измерение какого-либо параметра** (аналитического сигнала) продукта реакции, реагента или самого определяемого вещества.

Возможны три метода использования аналитической реакции:

- измеряют массу продукта Р реакции взвешиванием (*гравиметрический анализ*) или измеряют интенсивность поглощения света раствором Р (*фотометрический анализ*);
- измеряют количество реагента R, израсходованного на реакцию с определяемым веществом X (*титриметрический метод анализа*);
- фиксируют изменения, происходящие с самим определяемым веществом (*методы анализа газовой смеси*).

2) Качественный химический анализ

2.1) Задачи и методы качественного химического полумикроанализа

Как уже указывалось выше, задачей качественного анализа является обнаружение отдельных элементов или ионов, входящих в состав вещества. В *химическом методе* качественного анализа определяемый компонент с помощью реакций, вызванных добавлением аналитических реагентов, переводят в соединение, обладающее характерными свойствами: определенной окраской раствора, появлением или растворением осадка, выделением газообразных продуктов и т.д.

При анализе неорганических катионов применяют *реакции в водных растворах*. По технике выполнения различают *реакции в пробирке, капельные и микрокристаллоскопические реакции*.

В *первом случае* в пробирку вносят несколько капель реагирующих веществ, встряхивают ее или перемешивают содержимое стеклянной палочкой, наблюдая внешний эффект реакции.

Капельные реакции выполняют на фильтровальной бумаге, на которую наносят пипеткой по каплям исследуемый раствор и реагент. Результат реакции наблюдают на бумаге в виде окрашенного пятна.

Микрокристаллоскопические реакции проводят на предметном стекле, а о присутствии искомого иона судят по форме образующихся кристаллов под микроскопом.

Важнейшими условиями выполнения анализа являются определенная величина pH среды и температура раствора: от комнатной температуры (или даже ниже) до нагрева.

Каждая аналитическая реакция характеризуется *чувствительностью*, или *пределом обнаружения* (ПО), т.е. таким наименьшим содержанием определяемого иона, при котором его можно обнаружить с помощью данной реакции с достаточной достоверностью (с вероятностью, равной единице или стремящейся к ней).

Концентрационный ПО – минимально определяемая концентрация, $C_{\min}$, г/мл; *массовый ПО* – открываемый минимум, $m_{\min}$, мкг:

$$m_{\min} = C_{\min} \cdot V \cdot 10^{-6},$$

где V – объем раствора, мл.

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее предел обнаружения. Ранее указывалось, что современные методы анализа имеют массовый ПО $m_{\min} = 0,1 \text{ мкг}$ (10^{-7} г в 1 мл раствора).

Применяя специфические и высокоселективные реакции, можно обнаружить ионы так наз. *дробным методом*, т.е. непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора независимо от содержания в нем других ионов и порядка обнаружения отдельных компонентов смеси.

При отсутствии специфических реакций прибегают к систематическому анализу – к определенной последовательности реакций. Каждый ион может быть обнаружен лишь после удаления всех других ионов, мешающих определению данного иона. При систематическом анализе, таким образом, применяют реакции разделения ионов, используя различия в растворимости их соединений.

В зависимости от количества вещества, взятого для анализа, различают *макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды*. Наиболее часто используют методику качественного химического *полумикроанализа*, для проведения которого достаточно 0,05-0,1 г твердого вещества или 2-5 мл раствора.

2.2) Разделение катионов на аналитические группы. Анализ катионов I и II аналитических групп

При *систематическом* анализе катионы выделяют из сложной смеси целыми группами, используя их одинаковое отношение к так наз. *групповым реагентам*, которые должны удовлетворять следующим требованиям:

- осаждают отделяемые ионы практически полностью, их концентрация в растворе после осаждения не должна превышать 10^{-6} моль/л ;
- осадок, полученный после действия реагента, должен легко переводиться в раствор – растворяться в кислотах, растворах лигандов-комплексообразователей и т.д.;
- избыток группового реагента не должен мешать определению ионов, оставшихся в растворе.

Таким образом, в основу классификации катионов в аналитической химии положено различие в растворимости соединений, образуемых катионами с групповыми реагентами, позволяющее разделять отдельные группы катионов. По так наз. *сульфидной классификации* все катионы делятся на *пять аналитических групп*.

Разделение сложной смеси начинают с выделения *пятой аналитической группы* действием хлористоводородной кислоты (групповой реагент), в результате чего образуется нерастворимый в кислотах осадок хлоридов: сербры, свинца и ртути (I).

Групповым реагентом на *четвертую аналитическую группу* является сероводород H_2S , который пропускают через подкисленный (pH 0,5) раствор, содержащий катионы 1-4 групп. В осадок выпадают сульфиды меди,

кадмия, висмута, ртути (II), сурьмы (III, V) и мышьяка (III, V), которые не растворяются в минеральных кислотах, но хорошо растворимы в HNO_3 (кроме HgS).

Катионы третьей аналитической группы выделяют из раствора действием сульфида аммония (групповой реагент) в присутствии аммонийной буферной смеси (рН 9). При этом образуются малорастворимые гидроксиды алюминия и хрома, а также сульфиды железа (II, III), кобальта, никеля, марганца и цинка, растворимые в разбавленных минеральных кислотах.

На оставшиеся в растворе катионы **первой и второй групп** действуют раствором карбоната аммония (групповой реагент) при рН около 9, в результате чего в осадок выпадают карбонаты катионов второй аналитической группы – кальция, стронция и бария, хорошо растворимые в кислотах, в том числе и в уксусной.

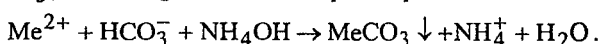
После отделения карбонатов второй группы в растворе остаются катионы аммония, натрия, калия и магния, относящиеся к **первой аналитической группе** и не имеющие группового реагента.

Рассмотрим проведение качественного химического анализа на примере анализа катионов 1 и 2 аналитических групп.

Катионы первой аналитической группы – NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} ; катионы второй аналитической группы – Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} .

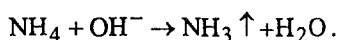
В ходе анализа катионы 2-ой группы должны быть отделены от катионов 1-ой группы, т.к. катионы 2 группы мешают определению магния. Это достигается осаждением их в виде карбонатов ($\text{PP} \sim 10^{-9}$), что обеспечивает практически полное отделение катионов 2 группы от 1 группы. Осадок карбонатов легко растворяется даже в уксусной кислоте, а избыток CO_3^{2-} -ионов удаляется из раствора при подкислении вследствие разложения угольной кислоты.

Групповым реагентом 2-ой аналитической группы является карбонат аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; в осадок при $t \approx 80-90^\circ \text{C}$ ($\text{pH} \approx 9$) выпадают CaCO_3 , SrCO_3 и BaCO_3 , а ион Mg^{2+} остается в растворе:



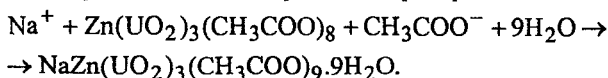
Водные растворы всех катионов 1 и 2 групп бесцветны.

Обнаружение NH_4^+ -ионов. При нагревании NaOH и KOH выделяют из растворов солей аммония газообразный NH_3 :



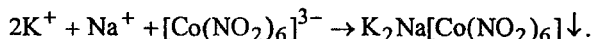
Аммиак обнаруживают по запаху или по посинению лакмусовой бумаги. Ион NH_4^+ обнаруживают таким образом в присутствии катионов всех аналитических групп.

Обнаружение иона Na^+ . Смешивают на стекле каплю раствора, положительно содержащего ион Na^+ , и каплю раствора цинкуранилацетата – $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$. Через 2-3 мин. под микроскопом можно рассмотреть кристаллы – правильные октаэдры или тетраэдры желтоватого цвета:

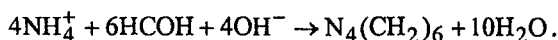


Присутствие других катионов 1 и 2 аналитических групп не мешает обнаружению Na^+ .

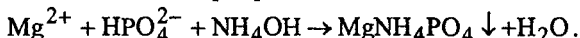
Обнаружение иона K^+ . В нейтральной или слабокислой ($\text{pH}=4-5$) среде растворы солей калия дают с гексанитрокобальтом (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ желтый осадок:



Аналогичный желтый осадок дает и ион NH_4^+ , поэтому его необходимо предварительно связать, добавляя формальдегид HCON и соду Na_2CO_3 , при $\text{pH}>10$ в гексаметиленetetрамин (уротропин), который не мешает определению K^+ :

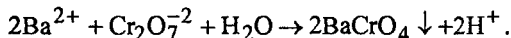


Обнаружение иона Mg^{2+} . Соли магния в присутствии аммонийной буферной смеси ($\text{pH}\sim 9$) дают с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 белый кристаллический осадок двойного фосфата магния и аммония:



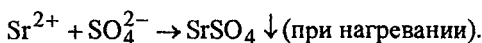
Катионы 2 аналитической группы должны быть предварительно удалены, т.к. они образуют в этих условиях белые осадки фосфатов.

Обнаружение иона Ba^{2+} . Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуют с ионами Ba^{2+} желтый осадок



Для полного осаждения BaCrO_4 добавляют к раствору избыток CH_3COONa , который связывает ионы H^+ в слабую уксусную кислоту. При $\text{pH} = 4-5$ ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} не образуют осадков хроматов и обнаружению Ba^{2+} не мешают. Реакция используется также для отделения катионов Sr^{2+} и Ca^{2+} от Ba^{2+} .

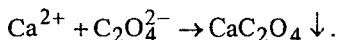
Обнаружение иона Sr^{2+} . Гипсовая вода (насыщенный раствор CaSO_4) образует со Sr^{2+} белый осадок:



Появление незначительной мути, а не обильного осадка, свидетельствует о наличии в растворе ионов Sr^{2+} .

Ионы Ba^{2+} с гипсовой водой сразу образуют белый осадок, поэтому Ba^{2+} необходимо предварительно отделить.

Обнаружение иона Ca^{2+} . Ион кальция дает с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ белый осадок, растворимый в минеральных кислотах, но не растворимый в уксусной кислоте



Ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} мешают определению, поскольку дают аналогичные осадки.

На рис. представлена схема систематического качественного анализа катионов 1 и 2 аналитических групп.

Вначале проводят предварительные испытания:

- кислая среда может указывать на присутствие NH_4^+ ;
- наличие осадка указывает на возможное присутствие ионов Mg^{2+} и катионов 2-ой группы;
- растворяют осадок, добавляя по каплям 2М раствор CH_3COOH .

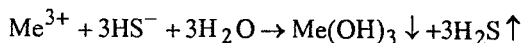
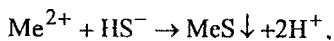
Квадратные стрелки  на схеме показывают реакции обнаружения катионов из отдельных порций раствора.

Ионы NH_4^+ , K^+ и Na^+ обнаруживают по реакциям со щелочью, кобальтинитритом натрия и цинкуранилацетатом.

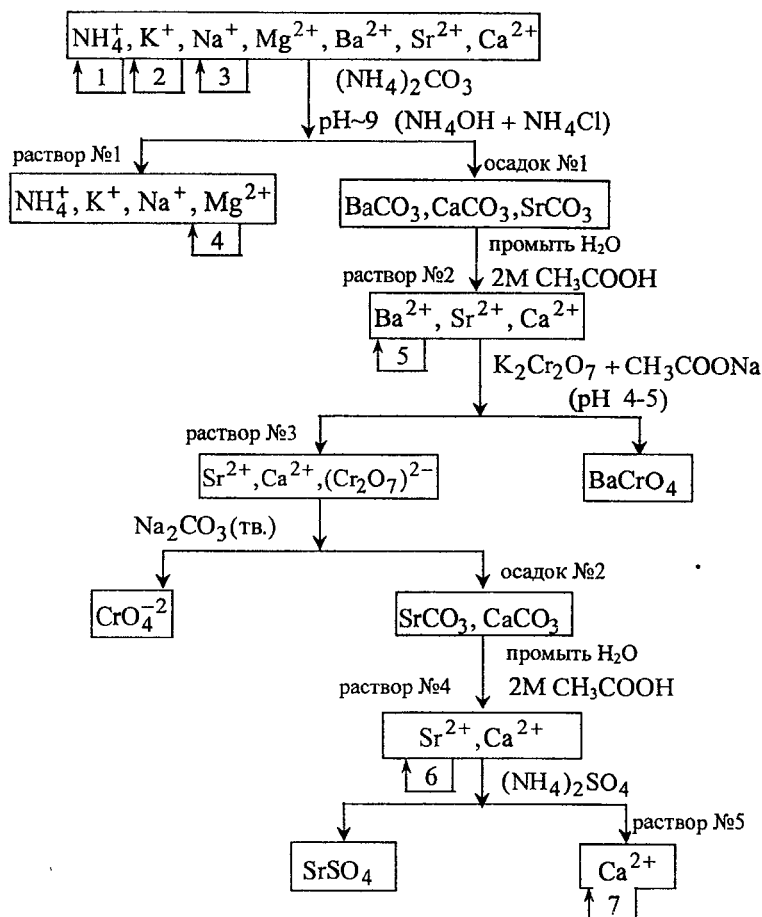
Перед определением иона Mg^{2+} осаждают катионы 2-ой аналитической группы, добавляя $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Осадок отделяют от раствора №1, в котором определяют ион Mg^{2+} . Карбонаты растворяют в уксусной кислоте, и в полученном растворе №2 определяют Ba^{2+} , после чего полностью осаждают барий в виде BaCrO_4 . Из раствора №3, содержащего Sr^{2+} и Ca^{2+} , удаляют избыток дихромата калия добавлением твердого карбоната натрия. Осадок №2 карбонатов стронция и кальция растворяют в уксусной кислоте и в полученном растворе №4 определяют стронций. Далее осаждают весь стронций добавлением $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а в растворе определяют ион Ca^{2+} .

Соответствующие реакции для обнаружения всех катионов 1-ой и 2-ой аналитических групп рассмотрены ранее.

Все элементы, относящиеся к 3 аналитической группе, за исключением Al, являются переходными металлами IV периода системы элементов Д.И. Менделеева: это Fe, Zп, Mn, Cr, Ni, Co. Групповой реагент на эти катионы – сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, осаждающий их в виде сульфидов и гидроксидов в слабощелочной ($\text{pH} \approx 9$) среде:



В 4 и 5 аналитические группы входят катионы р- и d-элементов, расположенных, как правило, во второй половине больших периодов.



В отличие от катионов 1, 2 и 3 аналитических групп все остальные катионы осаждаются сероводородом в хлористоводородной среде при $\text{pH}=0,5$ ($[\text{H}^+]=0,3$ моль/л) в виде сульфидов.

По растворимости сульфидов и хлоридов эти катионы делятся на три подгруппы:

1. *Подгруппа меди* (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{2+}). Сульфиды катионов этой подгруппы нерастворимы в сульфиде и полусульфиде аммония и в щелочах.

2. *Подгруппа мышьяка* (As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV}). Сульфиды катионов дают тиосоли с раствором полусульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$.

3. *Подгруппа серебра* (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}). Катионы осаждаются не только сероводородом, но и хлористо-водородной кислотой с образованием нерастворимых хлоридов, что отличает катионы подгруппы серебра от катионов 1-ой и 2-ой подгрупп, хлориды которых растворимы в воде.

Поэтому катионы 3-ей подгруппы выделяют в самостоятельную аналитическую группу под номером 5 и называют *группой хлористо-водородной кислоты*, или *группой серебра*. Большинство солей катионов 5 группы нерастворимы в воде. Растворимы только нитраты и ацетаты. Катионы 1-ой и 2-ой подгрупп объединяют в одну общую группу под номером 4.

В сероводородном методе анализа смеси катионов начинают с осаждения катионов 5 группы (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) действием первого группового реагента – кислотой HCl . Катионы группы серебра выпадают в осадок и могут быть отделены от катионов всех других групп.

При последующем действии сероводорода в хлористо-водородной среде ($\text{pH}=5$) осаждаются сульфиды катионов 4 группы: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{2+} , As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV} . Дальнейшее их деление основано на растворимости сернистых соединений в полусульфиде аммония.

Ход качественного анализа катионов 3, 4 и 5 аналитических групп подробно рассмотрен в учебном пособии «Химическая идентификация веществ» (В.Ф. Иванов, В.В. Гусаров, В.Л. Столярова, О.А. Лебедев), изд. СПбГЭТУ, 2002 г., с.87.

3) Количественный анализ

Если качественный анализ отвечает на вопрос, *имеется* (или *отсутствует*) данное химическое соединение (элемент) во взятой пробе вещества, то количественный анализ говорит, *какое количество* анализируемого вещества содержится в пробе.

Методы количественного анализа подразделяются на *химические* и *инструментальные* – физические и физико-химические.

Выбор метода анализа требует различного исходного состояния анализируемой пробы вещества – газообразного, твердого или в виде раствора. Проба должна быть *представительной* по отношению к анализируемому материалу, что диктует необходимость добиваться при ее отборе максимальной *гомогенизации* вещества. Для твердых веществ это достигается механическим дроблением, измельчением, растиранием (диспергированием). Газо-

образные вещества и жидкие растворы достаточно гомогенны уже по своей природе.

Пробоотбор определяется следующими количественными характеристиками. **Рабочий диапазон** ($A=m_i$), т.е. диапазон количеств определяемого компонента i , к которым применима данная методика. **Диапазон количеств пробы** ($P=m_i+m_o$) – диапазон общих количеств пробы, состоящей из суммы количества определяемого компонента (m_i) и количества остальных компонентов (m_o).

В зависимости от требуемого для анализа количества пробы (P) все методики подразделяются на:

- **макроанализ** ($P > 100$ мг);
- **полумикроанализ** (100 мг $> P > 10$ мг);
- **микроанализ** ($P < 10$ мг).

Диапазон содержаний компонента, %

$$G = \frac{m_i}{m_i + m_o} \cdot 100.$$

В зависимости от значения G компоненты пробы обычно называются:

- **главным компонентом** ($G > 10\%$);
- **сопутствующим компонентом** ($10\% > G > 1\%$);
- **следовым компонентом** ($G < 1\%$).

Поскольку все вещества способны в той или иной мере сорбировать воду, пробу перед анализом для обеспечения воспроизводимости результатов высушивают в сушильном шкафу (1-2 ч. при 110-120° С) или в эксикаторе (1-2 сут.).

Многие методики позволяют проводить анализ только жидких веществ, поэтому твердую пробу растворяют или разлагают (вскрывают):

- **мокрое разложение** (растворение в кислотах, щелочах или в растворах комплексобразователей);
- **сплавление** (окислительное плавление или плавление с содой);
- **разложение с помощью газов** (выпаривание с минеральными кислотами, сжигание в токе воздуха и т.п.)

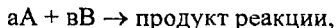
При количественном анализе для получения надежных результатов проводят, как правило, 3-4 измерения, после чего осуществляют их статистическую обработку.

3.1) Титриметрические методы

При титровании проводится реакция между определенным объемом **стандартного раствора – титранта** (с точно известной концентрацией) и раствором, содержащим неизвестное количество определяемого вещества.

Объем титранта, затрачиваемый на титрование, измеряют с помощью бюретки. Зная объем и концентрацию титранта, можно рассчитать количество определяемого (титруемого) вещества.

Химическая реакция титрования:



здесь А – титрант, В – титруемое вещество, «а» и «в» – число молей.

Точка эквивалентности титрования – это точка, в которой имеется теоретически необходимое для завершения реакции количество титранта. В идеальном случае конечная точка титрования и точка эквивалентности должны совпадать, но вследствие несвоевременного изменения окраски индикатора они могут несколько различаться.

Для приготовления раствора титранта (стандартного раствора) точно взвешенную навеску химически-чистого вещества растворяют в мерной колбе и разбавляют раствор водой до требуемого объема.

Возможно использование нескольких процедур титрования:

- **прямое титрование** – пробу титруют раствором титранта;
- **инверсное титрование** – определенное количество титранта титруют раствором пробы.

Кроме этих двух процедур, применяются также обратное, заместительное и косвенное титрования.

Наиболее распространенными **титриметрическими методами** являются кислотно-основное и окислительно-восстановительное титрования.

3.1.1) Кислотно-основное титрование

Это титрование используется для определения веществ, обладающих кислотными или основными свойствами.

Для определения кислот используют сильные основания (например, NaOH), для определения оснований – сильные кислоты (например, HCl).

Конечную точку титрования фиксируют визуально по изменению окраски индикатора или же с помощью рН-метра.

Значение рН в точке эквивалентности равно 7 только при титровании сильной кислоты сильным основанием (или наоборот). Весьма важен правильный выбор индикатора, т.к. различные индикаторы изменяют свою окраску при различных значениях рН. Фактически окраска индикатора изменяется не при каком-то определенном значении рН, а в интервале, равном, примерно двум (или более) единицам рН. Значение рН точки эквивалентности должно находиться в интервале рН перехода окраски выбранного индикатора.

Процесс кислотно-основного титрования контролируется построением графика зависимости рН от количества добавленного титранта (см. графики). По мере добавления титранта рН изменяется постепенно. Однако вблизи точки эквивалентности происходит резкий скачок рН, т.е. скорость изменения рН здесь наибольшая.

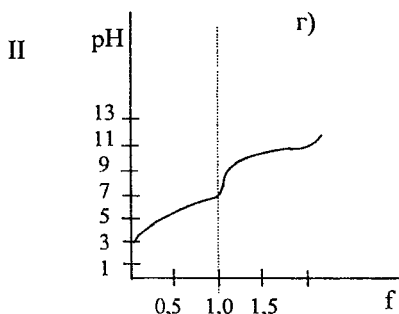
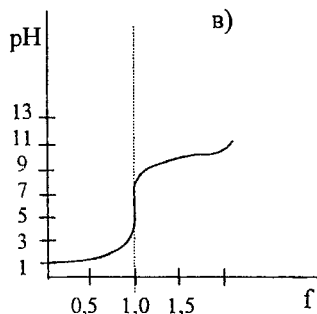
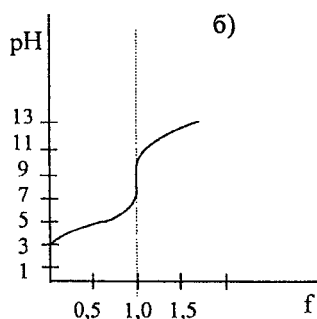
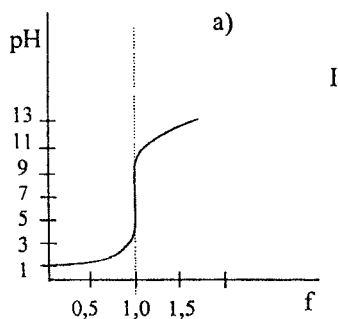


Рис. Примеры кривых титрования растворов:

I – Титрование сильной (а) и слабой (б) кислот сильным основанием;
II – Титрование сильной (в) и слабой (г) кислот слабым основанием;
 f – степень оттитрованности ($f=1$ – точка эквивалентности)

Титрование сильной кислоты сильным основанием (а). В точке эквивалентности значение pH раствора меняется на несколько единиц при добавлении небольшого количества титранта. Возможно использование любого индикатора, меняющего окраску в интервале значений pH от 3,5 до 10,1 (вертикальный участок кривой титрования) – фенолфталеин, метиловый красный и др.

Концентрации титрантов обычно составляют 0,1–0,5 М, а титруемый раствор кислоты или основания разбавляют до 0,01 М, чтобы уменьшить скачок pH в точке эквивалентности.

Титрование слабой кислоты сильным основанием и сильной кислоты слабым основанием (б и в). Данные рис. «б» показывают, что pH быстро меняется от 5 до 10,5 вблизи конца титрования (индикаторы – метиловый оранжевый, лакмус, фенолфталеин). Для случая «в», когда значения pH быстро меняются от 3 до 7, в качестве индикаторов можно использовать метиловый оранжевый и лакмус, фенолфталеин неприменим, т.к. он изменяет окраску при $pH=9$.

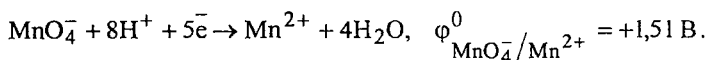
Титрование слабых кислоты и основания (г). Значение pH вблизи точки конца титрования изменяется плавно, так что и окраска индикатора меняется не резко. По этой причине не существует индикатора для четкой регистрации точки конца титрования. Способ устранения этого недостатка – титрование слабой кислоты сильным основанием, а слабого основания сильной кислотой.

Индикаторы (около 24), используемые при кислотном-основном титровании, имеют интервалы перехода окраски от 0,1-0,5 (метилорозовый) до 12,0-13,5 (тринитробензойная кислота).

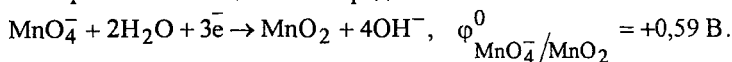
3.2.1) Окислительно-восстановительное титрование

Наиболее распространенными видами этого титрования являются **перманганатометрия** (титрант – раствор KMnO_4), **йодометрия** (растворы I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), **броматометрия** (раствор $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$), **бихроматометрия** (раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и др.

Перманганатометрия основана на реакциях окисления ионом перманганата в кислой среде (H_2SO_4):



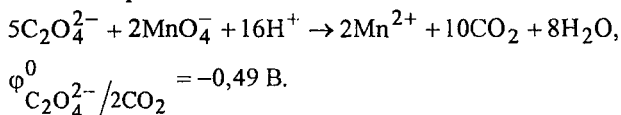
В нейтральной или щелочной среде:



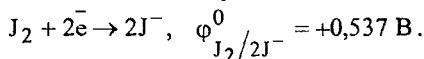
Индикатором может служить титрант, т.к. ионы MnO_4^- окрашивают бесцветные растворы в слабо-розовый цвет.

В количественном анализе перманганатометрия применяется для определения железа ($2+$), нитритов, альдегидов и др.

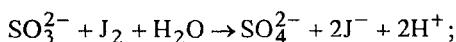
Для определения концентрации приготовленного раствора KMnO_4 используют оксалат натрия:



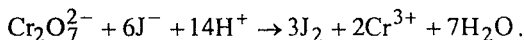
Йодометрия. В основе ее лежит реакция:



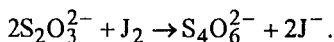
При определении восстановителей (SO_3^{2-}):



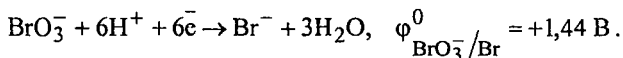
при определении окислителей (например, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$):



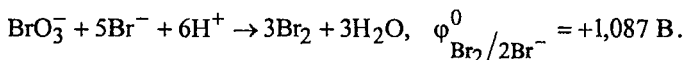
Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия, т.к. нет возможности (при определении окислителя) фиксировать точку эквивалентности:



Броматометрия. Используется реакция окисления бромат-ионом BrO_3^- :



В кислых растворах бромат-ион реагирует с бромид-ионом, образуя бром:



При взаимодействии с кислыми растворами более сильных восстановителей бромат-ион количественно восстанавливается до бромид-иона. После того как реакция с определяемым веществом закончится, начинается окисление бромид-иона избытком бромат-иона до свободного брома.

Ряд веществ (Sb^{3+} , As^{3+} , дисульфиды, пероксид водорода, щавелевая кислота и др.) можно определить прямым титрованием стандартным раствором бромата калия.

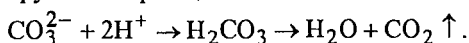
Для определения эквивалентной точки применяют индикаторы.

3.2) Гравиметрический метод

Сущность метода – получение труднорастворимого соединения, в которое входит определяемый компонент. Навеску вещества растворяют в воде (или ином растворителе) и осаждают с помощью реагента, образующего с анализируемым веществом малорастворимое соединение (практически нерастворимое). Поскольку чувствительность обычных аналитических весов составляет $\pm 0,0001$ г, у практически нерастворимого соединения растворимость не должна превышать $0,0001$ г в суммарном объеме раствора (1 л), остающегося после осаждения, и в промывных водах.

Осадок отфильтровывают, отмывают от посторонних веществ, высушивают, прокаливают, охлаждают и взвешивают. По массе вещества рассчитывают массовую долю компонента в анализируемой навеске.

Разновидность гравиметрического метода – **отгонка**: анализируемый компонент выделяют в виде газа, который взаимодействует с реактивом. По изменению массы реактива судят о содержании определяемого компонента в навеске. Например, содержание карбонатов в породе определяется действием кислоты на анализируемый образец:



Количество выделяющегося CO_2 определяют по изменению массы CaO , с которым реагирует газ.

Основные недостатки гравиметрического метода – трудоемкость и продолжительность.

Значительно менее трудоемок *электрогравиметрический метод*, при котором определяемый металл (например, медь) осаждают на сетчатом платиновом катоде: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$.

По увеличению массы катода в результате электролиза определяют массу металла в анализируемом растворе. Этот метод, однако, пригоден лишь для анализа металлов, на которых не выделяется водород (Cu, Ag, Hg и др.)

3.3) Оптические методы анализа

Методы основаны на измерении оптических свойств веществ и изучении взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами анализируемого вещества, вызывающего излучение, поглощение или отражение лучей. Они включают в себя *эмиссионные, люминесцентные и абсорбционные спектральные методы*.

Методы, основанные на изучении спектров поглощения лучей анализируемыми веществами, получили название *абсорбционно-спектральных*. При прохождении света через раствор свет или его компоненты поглощаются или отражаются. По величине поглощения или отражения судят о природе и концентрации вещества.

Закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \ell C,$$

где D – оптическая плотность окрашенного раствора; C – концентрация вещества в растворе; I_0 и I – интенсивности потока света, падающего на раствор и прошедшего через раствор; ε – коэффициент поглощения света, зависящий от природы растворенного вещества (молярный коэффициент поглощения); ℓ – толщина слоя светопоглощающего раствора.

Измерив с помощью спектрофотометров и фотокolorиметров изменение интенсивности потока света, можно определить концентрацию анализируемого вещества. В спектрофотометрах используют монохроматическое излучение, в фотокolorиметрах – видимый свет. Полученные при измерениях данные сравнивают с градуировочными графиками, построенными на стандартных растворах. Эти методы обычно называют *спектрофотометрическими* и *колориметрическими* методами анализа.

Измерение поглощения лучей атомами определяемого компонента при распределении раствора анализируемого вещества в пламени горелки составляет сущность *атомно-абсорбционного метода (атомно-абсорбционная спектроскопия)*. Этот метод позволяет анализировать вещества в очень малых количествах.

Оптический метод, основанный на отражении света твердыми частицами, взвешенными в растворе, называется *нефелометрическим*. Анализ проводится с помощью приборов-*нефелометров*.

Методы, основанные на изучении спектров излучения – *эмиссионные спектральные методы анализа*. В методе *эмиссионной спектроскопии* проба вещества нагревается до $2000...15000^{\circ}\text{C}$, при этом оно испаряется и диссоциирует на атомы или ионы, которые дают излучение. Проходя через спектрограф, излучение разлагается на компоненты в виде спектра цветных линий. Сравнение этого спектра со справочными данными о спектрах элементов позволяет определить вид элемента, а по интенсивности спектральных линий – количество вещества. По этому методу возможно определение микро- и ультрамикроколичества вещества, а также проведение анализа нескольких элементов, причем за короткое время.

При *эмиссионной пламенной фотометрии* исследуемый раствор вводят в бесцветное пламя горелки. По изменению цвета пламени судят о виде вещества, а по интенсивности окрашивания пламени – о его концентрации. Анализ выполняют с помощью прибора – *пламенного фотометра*. Метод в основном используют для анализа щелочных и щелочно-земельных металлов.

Люминесцентные методы основаны на свечении анализируемого вещества под воздействием лучей – ультрафиолетовых (*фотолюминесценция*), рентгеновских (*рентгенолюминесценция*), радиоактивных (*радиолюминесценция*).

Одни вещества обладают люминесцентными свойствами, другие могут люминесцировать после обработки специальными реактивами. Люминесцентный метод анализа характеризуется очень высокой чувствительностью (до $10^{-10}...10^{-13}$ г люминесцирующих примесей).

Из *оптических* методов анализа в практике широко применяются *колориметрические методы*. В этих методах используют химические реакции, сопровождающиеся изменением цвета анализируемого раствора.

Для окрашенного раствора, заключенного в стеклянную кювету с параллельными стенками по мере увеличения концентрации и толщины слоя раствора его окраска увеличивается, а интенсивность света I , прошедшего через поглощающий раствор, уменьшается по сравнению с интенсивностью падающего света I_0 .

При одной и той же концентрации окрашенного вещества оптическая плотность раствора D зависит только от толщины его слоя. Следовательно, если два раствора одного и того же окрашенного вещества имеют различные концентрации, одинаковая интенсивность окраски данных растворов будет достигнута при толщинах этих слоев, обратно пропорциональных концентрациям растворов.

Таким образом, для подсчета концентрации (C) окрашенного раствора необходимо измерить его оптическую плотность (D), определяемую через интенсивность светового потока.

Колориметрическое титрование основано на сравнении окраски анализируемого раствора с окраской *контрольного раствора*. При приго-

товлении контрольного раствора в него вводят все компоненты исследуемого раствора (за исключением определяемого вещества) и все употребляющиеся при подготовке пробы реактивы, а затем добавляют к нему из бюретки стандартный раствор определяемого вещества. Когда стандартного раствора будет добавлено столько, что интенсивности окраски контрольного и анализируемого растворов уравниются, считают, что в анализируемом растворе содержится столько же определяемого вещества, сколько его было введено в контрольный раствор.

Метод уравнивания основан на уравнивании окрасок анализируемого раствора и раствора с известной концентрацией определяемого вещества – **стандартного раствора**.

Первый вариант метода – при одинаковой силе проходящего через растворы светового потока меняют толщины слоев двух растворов с разными концентрациями окрашенного вещества, добиваясь одинаковой интенсивности светового потока, прошедшего через анализируемый и стандартный растворы.

Соотношение между толщинами слоев (ℓ_1 и ℓ_2) и концентрациями окрашенного вещества в растворах (C_1 и C_2) для момента уравнивания окрасок: $\ell_1/\ell_2 = C_2/C_1$, т.е. отношение толщин слоев двух сравниваемых растворов обратно пропорционально отношению их концентраций.

Таким образом, измерив толщину слоев двух одинаково окрашенных растворов и зная концентрацию одного из них, можно рассчитать неизвестную концентрацию в испытуемом растворе. Для измерения толщины слоя, через который проходит световой поток, используют **колориметры**.

По второму варианту метода для уравнивания окрасок двух растворов с различной концентрацией окрашенного вещества через слои растворов одинаковой толщины пропускают световые потоки различной интенсивности.

Оба раствора имеют одинаковую окраску в том случае, если отношение логарифмов интенсивностей падающих световых потоков равно отношению концентраций. В момент достижения одинаковой окраски двух сравниваемых растворов (при равной толщине их слоев) концентрации растворов прямо пропорциональны логарифмам интенсивностей падающего на них света. Данные определения выполняют только с помощью **колориметра**.

Фотоколориметрические методы определения. Световой поток, проходящий через кювету, наполненную исследуемым окрашенным раствором, воспринимается фотоэлементом, превращающим световую энергию в электрическую. Возникающий при этом электрический ток измеряют при помощи чувствительного гальванометра. Сила электрического тока прямо пропорциональна интенсивности освещения.

Чтобы определить этим методом концентрации исследуемого вещества, необходимо измерить оптические плотности испытуемого раствора и эталонного раствора ($D_{\text{исп.}}$ и $D_{\text{эт.}}$). Далее расчет ведут по формуле:

$$C_{\text{исп.}} = \frac{D_{\text{исп.}}}{D_{\text{эт.}}} C_{\text{эт.}}$$

Основные преимущества фотокolorиметрических методов измерения интенсивности окраски – быстрота и легкость определений при высокой их точности.

Количество анализируемого вещества в растворе определяют с помощью *калибровочного графика*. Для его построения пользуются серией эталонных растворов различных концентраций.

С помощью фотокolorиметра измеряют оптические плотности приготовленных эталонных растворов и на основании полученных результатов строят кривую зависимости оптической плотности раствора от его концентрации – *калибровочный график*.

3.4) Электрохимические методы анализа.

3.4.1) Потенциометрический метод

Этот метод базируется на измерении электродных потенциалов, которые зависят от активности ионов, а в разбавленных растворах – от их концентрации. Уравнение Нернста для потенциала металлического электрода:

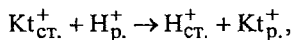
$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Me}^{n+}} \approx \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}},$$

где $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный потенциал электрода, F – число Фарадея,

$\alpha_{\text{Me}^{n+}}$ и $C_{\text{Me}^{n+}}$ – активность и концентрация иона Me^{n+} в растворе.

По значению потенциала можно судить о концентрации ионов. Измерительная ячейка состоит из измерительного (индикаторного) электрода и электрода сравнения, который нечувствителен к определяемому веществу.

Широкое применение находят ионселективные электроды, на границах раздела фаз которых протекают ионообменные реакции. Потенциал ионселективного электрода зависит от активности (или концентрации) ионов в растворе – в соответствии с уравнением Нернста. Наиболее распространены ионселективные стеклянные электроды для измерения pH. На поверхности стеклянного электрода происходит реакция ионного обмена:



где $\text{Kt}_{\text{ст.}}^+$ – катионы стекла (K^+ , Na^+ , Li^+), индекс «р» означает раствор.

На границе стекла и раствора возникает скачок потенциала, значение которого зависит от активности ионов водорода:

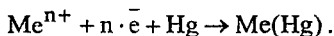
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{H}^+} = \varphi^0 - \frac{2,3RT}{F} \text{pH}.$$

Измерительная ячейка со стеклянным и вспомогательным электродами соединена с прибором pH-метром, предназначенным для измерения pH рас-

творов. Существуют также ионоселективные электроды для определения концентрации ионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Cl^- (пределы определения $10^{-1} \dots 10^{-6}$ моль/л) и ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- (пределы определения $10^{-1} \dots 10^{-4}$ моль/л).

3.4.2) Полярографический метод

Метод предложен чехословацким ученым Я. Гейровским в 1922 г. Согласно ему, строят кривые «напряжение – ток» для ячейки, у которой два (обычно ртутных) электрода. Один электрод капающий, а второй – неподвижный с большой площадью поверхности. В ячейку залит анализируемый раствор. При прохождении тока анализируемый ион осаждается на капле ртути, растворяясь в ней:



Напряжение ячейки определяется прежде всего потенциалом капающего электрода, на котором возникает значительная концентрационная поляризация, поскольку площадь поверхности его невелика, а следовательно, весьма высокой является плотность тока. Восстановление ионов на капающем электроде протекает в режиме предельного тока:

$$I_{пр.} = K_1 \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C = K_2 \cdot C,$$

где K_1 и K_2 – константы, D – коэффициент диффузии, m – масса капли ртути, τ – ее время образования, C – концентрация анализируемого металла в растворе.

Потенциал ртутного электрода определяется природой разряжающихся ионов и током, зависящим от концентрации ионов:

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{2,3RT}{n\Phi} \lg \frac{I}{I_{пр.} - I},$$

где $\varphi_{1/2}$ – потенциал полувольты, определяемый природой ионов; I – ток; $I_{пр.}$ – предельный ток.

Если в растворе присутствует один разряжающийся ион, то полярографическая кривая (полярограмма) имеет одну волну, при наличии нескольких ионов – несколько волн. По значению потенциала полувольты определяется вид ионов, а по величине предельного тока – их концентрация.

ХИ. МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

Электроника, скоростная авиация, ракетная и ядерная промышленность, производство полупроводников и др. отрасли предъявляют в настоящее время особо высокие требования к чистоте применяемых материалов.

Так, в цирконии — основном конструкционном материале ядерной промышленности — недопустимы даже следы гафния. Скоростная авиация требует коррозионно-стойких (по отношению к продуктам сгорания топлива) и жаропрочных сплавов. Чрезвычайно жесткие требования по чистоте предъявляются к германию, кремнию, сурьме, к бинарным и тройным полупроводниковым соединениям.

Разработка методов очистки того или иного вещества может коренным образом изменить представления о его свойствах. Так, до 50-х годов прошлого столетия титан считался материалом, плохо поддающимся механической обработке, его твердость по Бринеллю составляла 200-300 ед. НВ. Очистка титана от примесей кислорода, азота и водорода позволила понизить его твердость до 40-60 ед. НВ. Выяснилось, что титан хорошо воспринимает практически все виды механической обработки.

Германий еще сравнительно недавно считали металлом, однако очистка от примесей позволила четко отнести его к полупроводникам.

Основные промышленные методы очистки: 1) вакуумная возгонка (сублимация и дистилляция), 2) дуговая плавка с расходуемым электродом, 3) электронно-лучевая плавка, 4) разложение летучих соединений на горячей поверхности (газотранспортные реакции), 5) направленная кристаллизация и зонная плавка, 6) выращивание монокристаллов, 7) экстракция, 8) трехслойное электролитическое рафинирование легких металлов в расплавленных солях, 9) электролитическое рафинирование тяжелых цветных и благородных металлов в водных растворах, 10) хроматографическая очистка.

Мы ограничимся рассмотрением первых шести методов очистки, как представляющих определенный интерес для специалистов, выпускаемых СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Хроматографическая очистка ранее рассмотрена в разделе X.

Учитывая важность для целого ряда производств использования высоко-чистой воды и высоко-чистых газов, также рассмотрены методы их глубокой очистки.

1) Общая характеристика степени очистки вещества

В полупроводниковой технике особо чистые вещества подразделяются на три класса А, В, С и 10 подклассов (таблица).

Для класса А содержание основного компонента надежно характеризуется современными аналитическими методами, подклассы В3-В6 и С7-С10 характеризуются только содержанием определяемых примесей, а содержание

основного компонента для них определяется условно как разность между 100% и суммарным содержанием определяемых (обычно 10-20) примесей.

Таблица

Класс, подкласс чистоты	Цвет этикетки на упаковке	Содержание основного компонента, % (по массе)		Содержание суммы определяемых при- месей, % (по массе)
		Реальное	Условное	
A1	коричневый	99,9		10^{-1}
A2	серый	99,99		10^{-2}
B3	синий		99,999	10^{-3}
B4	голубой		99,9999	10^{-4}
B5	темно- зеленый		и т.д.	10^{-5}
B6	светло- зеленый			10^{-6}
C7	красный			10^{-7}
C8	розовый			10^{-8}
C9	оранжевый			10^{-9}
C10	светло- желтый		99,9999999 999	10^{-10}

2) Вакуумная возгонка (сублимация и дистилляция)

Очистка металлов (или других веществ) возгонкой в вакууме основана на различии в давлении насыщенного пара очищаемого металла (основного вещества) и примесей. Проводя процесс при строго заданной температуре, можно или перевести очищаемый металл в конденсатор* (испарить его), оставив примеси в зоне нагрева, или наоборот.

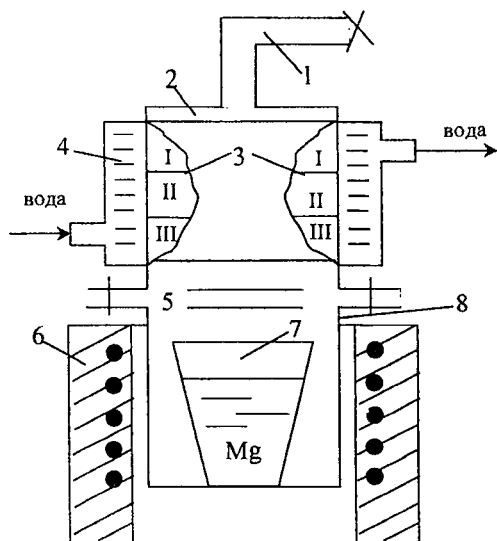
По этому методу подвергают очистке Li, Ca, Mg, Sr, Ba, Be, Cr, Mn и др.

Сублимация – возгонка (испарение) из твердого состояния. Получаемый продукт отличается высокой чистотой, но процесс протекает медленно.

Дистилляция – возгонка (испарение) из жидкого состояния. Процесс характеризуется высокой скоростью, но получаемый продукт более низкого качества, чем при сублимации.

Разберем процесс возгонки на примере очистки магния. На рис. представлена схема установки:

* Конденсатор – часть аппарата для возгонки, в которой пары металла конденсируются при соприкосновении с холодными стенками



- 1 – вакуумная коммуникация с запорной арматурой;
- 2 – стальной конденсатор;
- 3 – возгонный магний (I, II, III – зоны по высоте возгона),
- 4 – водяное охлаждение конденсатора;
- 5 – экраны для предотвращения нагрева конденсатора теплоизлучением;
- 6 – печь с контр-вакуумом;
- 7 – стальной стакан с очищаемым магнием;
- 8 – стальная реторта

Собранную реторту устанавливают в печь и подвергают вакуумной откачке до остаточного давления $P_{\text{ост.}} \approx 0,05 \div 0,07$ мм Hg ($6,66 \div 9,33$ Па), после чего включают нагрев. Температура в зоне возгонки меняется по высоте: внизу $\sim 685^\circ \text{C}$, в середине 660° , вверху 575° , температура в конденсаторе $350\text{--}380^\circ \text{C}$.

Температура кипения веществ в вакууме понижается, следовательно, растет давление насыщенного пара. Так, если температура кипения магния при давлении 1 атм (101300 Па) составляет 1107°C , то при 10^{-4} атм ($10,13$ Па или $0,076$ мм рт. ст.) – 516°C ; для Fe соответственно 2735° и 1564° , Cu – 2595° и 1412° ; Si – 2387° и 1572° ; Al – 2560° и 1110° ; K – 774° и 261° , Na – 892° и 349° и т.д.

Пары возгоняющегося магния попадают в конденсатор, где магний и оседает на водоохлаждаемых стенках в виде красивых блестящих нитевидных кристаллов. В магнии, осевшем в конденсаторе, можно выделить три зоны: I – магний, загрязненный примесями щелочных и щелочно-земельных металлов, II – наиболее чистый металл, III – магний, загрязненный примесями тяжелых металлов за счет их механического захвата и уноса парами магния.

Результаты однократной возгонки (в скобках указано содержание примесей в исходном металле), % (мас.): Fe – $0,001(0,03)$; Si – $0,001(0,03)$; Al – $0,001(0,008)$; Mn – $0,001(0,012)$; Zn – $0,003(0,07)$; Cu – $0,0006(0,01)$.

Металл может быть подвергнут и двукратной возгонке. Товарным продуктом является металл II зоны, а I и III зоны вновь идут на переработку.

Высоко-чистый магний используется для приготовления сплавов спец. назначения и как восстановитель для получения редких металлов.

3) Дуговая плавка с расходуемым электродом

Этот метод очистки применяется для тугоплавких металлов: Mo ($t_{пл.} = 2622^{\circ}\text{C}$), V (1735°), Nb (2415°), Ta ($\sim 3000^{\circ}$), Ti (1725°), Zr (1860°) и др.

Процесс проводится либо в атмосфере аргона, либо в вакууме. В последнем случае создаются более благоприятные условия для очистки от газов, неметаллических включений и металлических примесей. Так, после вакуумной плавки титана содержание H_2 в нем составляет $0,001 \div 0,002\%$, тогда как после плавки в аргоне $\sim 0,02\%$ (мас.).

Рассмотрим дуговую плавку на примере титана. Она проводится в две стадии. Из титановой губки* прессуются цилиндрические электроды, которые подключаются к «минусу» источника постоянного тока, а медная изложница – к «плюсу».

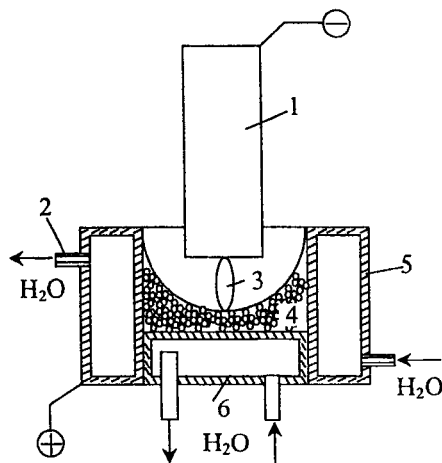


Схема установки

- 1 – электрод из титановой губки;
- 2 – трубки для подвода и отвода воды;
- 3 – вольтова дуга;
- 4 – первоначальная засыпка титановой губки;
- 5 – медная изложница;
- 6 – медный поддон, перемещающийся в вертикальной плоскости

Плавильное устройство заключено в герметический кожух. Остаточное давление при плавке $10^{-2} \div 10^{-3}$ мм Hg ($1,33 \div 0,133$ Па). Температура в печи изменяется в пределах $1800 \div 2700^{\circ}\text{C}$. Напряжение постоянного тока на дуге составляет $35 \div 50$ В при силе тока $10 \div 30$ кА (плотность тока ~ 10 А/см²). Электрод плавится, расплавленный металл стекает в изложницу, отсюда и термин «расходуемый электрод».

* Титан в промышленности получают по реакции: $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} = \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$. Реакционная масса (смесь Ti, Mg и MgCl_2) нагревается в вакууме, при этом Mg и MgCl_2 возгоняются, а титан остается в виде плотно спекшейся ноздреватой массы – титановой губки. После извлечения из реторты (фрезами или отбойным молотком) и дробления губка направляется на прессование.

Вокруг изложницы располагается мощный соленоид для «сжатия» дуги, предотвращения «перебрасывания» ее на стенки изложницы, а также для перемешивания жидкой ванны.

Слиток первой стадии плавки является расходуемым электродом второй стадии.

Исходная титановая губка содержит примеси водорода, $MgCl_2$, Mg , H_2O и др. В процессе плавки все они практически полностью удаляются.

Главным недостатком дуговой плавки является невозможность значительного перегрева жидкого металла, что обеспечило бы более глубокую очистку титана. При подаче в печь дополнительной мощности (с целью перегрева) увеличивается скорость плавления расходуемого электрода.

4) Электронно-лучевая плавка

При проведении электронно-лучевой плавки источником энергии в плавильной установке служит эмитированный (испущенный катодом) и ускоренный в поле высокого напряжения (30-40 кВ) пучок электронов. Большая часть кинетической энергии электронного пучка при столкновении с переплавляемым металлом переходит в теплоту, меньшая – в энергию рентгеновского излучения:

$$\frac{mV^2}{2} = Q + \frac{h \cdot c}{\lambda},$$

где m – масса электрона, V – его скорость, Q – теплота (часть кинетической энергии, превратившаяся в теплоту), $\frac{h \cdot c}{\lambda}$ – энергия рентгеновского излучения, h – константа Планка ($6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), c – скорость света в вакууме ($\sim 299792,5 \cdot 10^3$ м/с), λ – длина волны рентгеновского излучения (в ангстремах).

Связь между λ и разгоняющим напряжением U (в киловольтах):

$$\lambda = \frac{12,25}{\sqrt{U}}$$

$$\text{Поскольку } \frac{mV^2}{2} = e \cdot U, \quad V = \sqrt{\frac{2eU}{m}}.$$

Из всего этого вытекает, что с ростом U увеличивается скорость электронов и растет кинетическая энергия электронного пучка, но одновременно растет доля энергии, выделяющейся в форме рентгеновского излучения (уменьшается λ – рентгеновское излучение становится более «жестким»). В установках для электронно-лучевой плавки ограничиваются скоростями электронов, которые создаются разгоняющим напряжением не выше 30÷40 кВ.

Если в дуговой печи время пребывания металла в печи зависит от скорости плавки, то в электронно-лучевой установке время – произвольно, а значит, можно обеспечить значительный перегрев металла. В установке под-

держивается глубокий вакуум ($10^{-5} \div 10^{-6}$ мм Нг, что соответствует $1,33 \cdot 10^{-3} \div 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па), чтобы избежать потерь энергии от столкновения электронного пучка с молекулами воздуха.

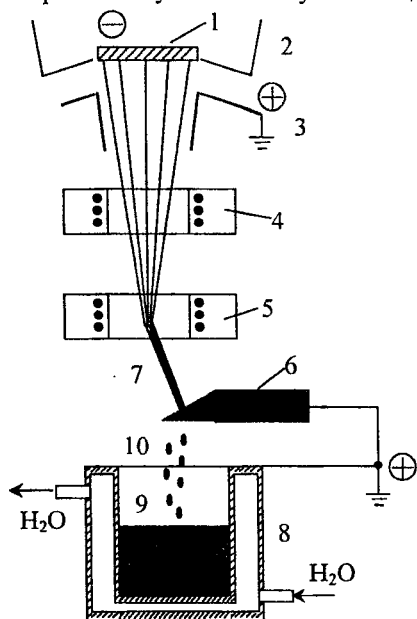


Схема установки:

- 1 – катод электронной пушки (из вольфрама или тантала), нагретый до $2800 \div 3000^{\circ}\text{C}$;
- 2 – управляющая сетка;
- 3 – анодная трубка;
- 4 – фокусирующая катушка;
- 5 – управляющая (отклоняющая) катушка;
- 6 – переплавляемый металл;
- 7 – электронный пучок;
- 8 – водоохлаждаемый медный тигель;
- 9 – расплавленный металл в тигле;
- 10 – капли металла

Фокусирование и отклонение пучка электронов осуществляется магнитным и электростатическим полями.

Электронный пучок разгоняется, а при торможении отдает свою энергию переплавляемому металлу. С помощью управляющей катушки можно направить электронный пучок на поверхность жидкого металла, чтобы обеспечить его перегрев. Жидкий металл выделяет растворенные газы, откачиваемые насосом, испаряется большинство примесей, распадаются оксиды. Одной или двух переплавок достаточно, чтобы обеспечить в готовом слитке суммарное содержание примесей $0,001\% \div 0,0001\%$ (мас.).

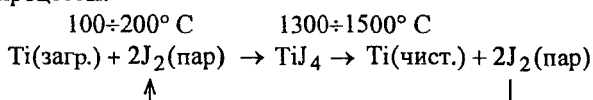
Могут быть получены слитки диаметром $\sim 0,5$ м и длиной свыше 2 м.

К сожалению к.п.д. электронного луча не превышает 10%. Необходимо также защищать обслуживающий персонал от воздействия вторичного рентгеновского излучения.

5) Разложение летучих соединений на нагретой поверхности (газотранспортные реакции)

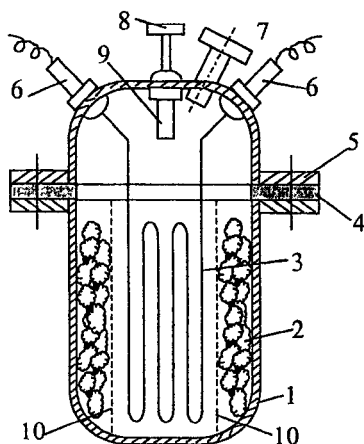
Ряд металлов, таких как Ti, Zr, Cr, Ta, Nb, V и др. образуют химические соединения с галогенами, пары которых стойки при относительно невысоких

температурах, но разлагаются при высоких температурах с выделением свободного металла. Такими соединениями являются, например йодиды. При очистке титана по методу так. наз. «йодидного рафинирования» протекают следующие процессы:



При низких температурах примеси титана, включая кислород (в виде оксидов титана) и азот (в виде нитридов), не взаимодействуют с йодом.

Схема установки:



- 1 – корпус реторты из сплава (80% Ni, 20% Cr);
- 2 – загрязненный (технический титан в виде порошка или стружки);
- 3 – высокочистая титановая проволока $\varnothing 3 \div 4$ мм и длиной ~ 11 м;
- 4 – водоохлаждаемая прокладка;
- 5 – крышка из сплава Ni-Cr;
- 6 – токоподвод с вакуумным уплотнением к проволоке;
- 7 – вакуумная коммуникация;
- 8 – боек для разбивания стеклянной ампулы (9) с йодом;
- 10 – цилиндр из молибденовой сетки

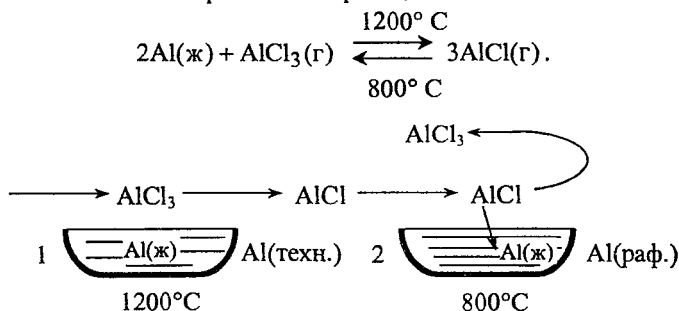
Собранная реторта (загружен технический титан и установлена ампула с йодом) помещается в термостат и откачивается до остаточного давления $2 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-5}$ мм Hg ($2,66 \cdot 10^{-2} \div 6,65 \cdot 10^{-3}$ Па), после чего с помощью бойка разбивается ампула с йодом, а на титановую проволоку подается напряжение, что разогревает ее до температуры $1300 \div 1500^\circ \text{C}$. По мере нарастания слоя титана на проволоке сила тока должна повышаться, поскольку электрическое сопротивление проволоки падает. Загрузка йода не превышает $7 \div 10\%$ от массы рафинируемого титана. Продолжительность полного рабочего цикла реторты в пределах от 48 до 72 часов, производительность ~ 24 кг рафинированного титана за цикл.

Содержание примесей в очищенном титане (в скобках – до очистки), % (мас.): кислород – 0,01-0,005 (0,05-0,15); азот – 0,001-0,004 (0,01-0,05); медь – 0,0015-0,0020 (0,03); железо – 0,025-0,0035 (0,2-0,03); магний – 0,0015-0,0020 (0,04-0,12); марганец – 0,005-0,013 (0,03-0,06).

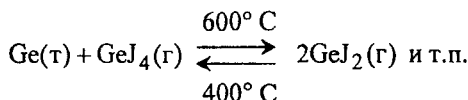
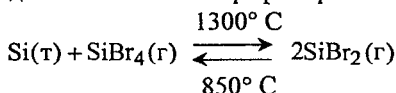
Йодидное рафинирование титана – одна из разновидностей химической очистки по методу *газотранспортных реакций*, при протекании которых вещество переносится из одной зоны реактора в другую в форме газообраз-

ного соединения, благодаря наличию между зонами разности давлений или температур. Часто газотранспортные реакции осуществляются через стадию образования летучего соединения пониженной валентности (*субсоединения*) с последующим его разложением (*диспропорционированием*). Подобным образом могут быть очищены Al, B, Si, Zn, Ga, Ge, Bi, Sb и др. вещества. Реакции проводят в атмосфере аргона или в вакууме.

Очистка алюминия протекает по реакции:



1 и 2 – лодочки для технического и рафинированного алюминия.



Примеси в технических алюминии, кремнии и германии не реагируют с AlCl_3 , SiBr_4 и GeJ_4 , что и обеспечивает очистку.

Преимуществами метода газотранспортных реакций являются:

- стерильность всех операций,
- возможность очистки малых количеств материала,
- возможность получения очищенного материала в удобной для практических целей форме – в виде пленок, пластин или монокристаллов.

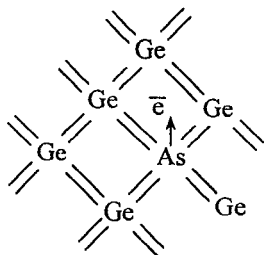
б) Направленная кристаллизация и зонная плавка

6.1) Общие положения

Получение полупроводникового материала с заданными электрофизическими свойствами состоит из двух стадий: а) очистка методами фракционированной кристаллизации, б) получение монокристаллов с необходимыми электрическими характеристиками.

Рассмотрим операции очистки на примере германия.

Как известно, на свойства полупроводников большое влияние оказывают примеси.



Изобразим схематично решетку германия – связи ковалентные, решетка восьмикратнопримитивная, с координационным числом 4. Если в узле решетки вместо атома германия расположится атом мышьяка, у которого 5 валентных электронов, то лишний электрон мышьяка, не участвующий в ковалентной связи, переходит в зону проводимости.

А если в узел решетки германия попадает атом галлия с тремя валентными электронами, то в валентной зоне образуется так наз. положительная «дырка». И в том, и в другом случае электрофизические свойства германия значительно изменяются.

Из теории полупроводников известно, что в 1 см^3 германия при комнатной температуре имеется около $5,2 \cdot 10^{13}$ электронов в зоне проводимости и столько же «дырок» в валентной зоне. Подсчитаем число атомов Ge в 1 см^3 :

$$\frac{N_A \cdot d}{A} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 5,323}{72,6} = 4,5 \cdot 10^{22} \text{ атомов.}$$

Здесь N_A – число Авогадро, d – плотность германия, г/см^3 , A – атомная масса Ge.

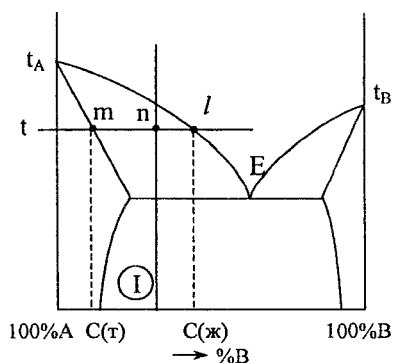
Предположим, что в германий попадает донорная примесь – мышьяк – в количестве 1 атом As на 100000000 атомов Ge. Тогда, очевидно, в 1 см^3 германия на $4,5 \cdot 10^{22}$ атомов Ge будет приходиться $4,5 \cdot 10^{22} / 10^8 = 4,5 \cdot 10^{14}$ атомов As. И поскольку каждый атом мышьяка отдает в зону проводимости по одному электрону, общее количество электронов в 1 см^3 Ge составит $4,5 \cdot 10^{14}$, т.е. будет примерно в 10 раз больше, чем имелось в чистом германии. Таким образом, даже очень чистый германий, несущий в себе не более одной миллионной процента As, чувствительно увеличивает электропроводимость по сравнению с беспримесным германием.

Очистка германия от примесей методами фракционированной кристаллизации основана на различии в растворимости примесей в соприкасающихся твердой и жидкой фазах и медленности диффузии в твердой фазе. Согласно закону распределения

$$L = \frac{C(г)}{C(ж)},$$

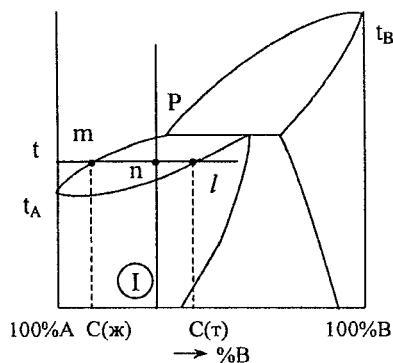
где L – коэффициент распределения примеси при данной температуре, $C(г)$ и $C(ж)$ – концентрации примеси в соприкасающихся твердой и жидкой фазах. $L = \text{const}$ при постоянной температуре.

На рис. представлена диаграмма плавкости эвтектического типа некоторой системы А-В, где А – основное вещество, а В – примесь, понижающая температуру плавления основного вещества.



При температуре t концентрация примеси в твердой фазе выражается точкой $C(\tau)$, в жидкой фазе, находящейся в равновесии с твердой – $C(\text{ж})$. При этом $L < 1$, и жидкая фаза, следовательно, обогащена примесью. При кристаллизации из расплава первые порции кристаллов будут обеднены примесью, содержание примеси будет возрастать в последующих фракциях выделяющихся кристаллов.

Для сплава состава I при t соотношение масс жидкой и твердой фаз равно $\frac{mn}{n\ell}$.



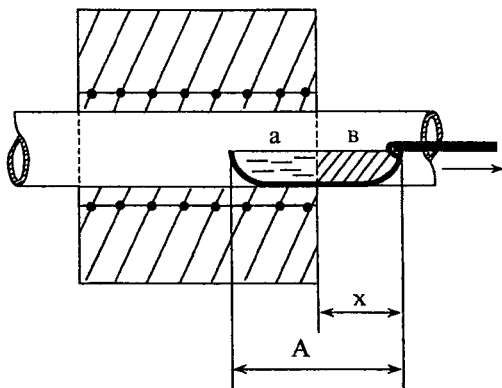
Если примесь B повышает температуру плавления основного вещества A , то $L > 1$, т.е. первые кристаллы, выпадающие из жидкой фазы, будут обогащены примесью, содержание которой будет понижаться в последующих фракциях кристаллов. Соотношение масс жидкой и твердой фаз для сплава I при t в этом случае равно отношению отрезков $\frac{n\ell}{mn}$.

Для большинства примесей в германии $L < 1$: для $P - 0,08$; $As - 0,02$; $Sb - 0,003$; $Al - 0,1$; $Bi - 4 \cdot 10^{-5}$; $Ag - 10^{-4}$; $Au - 1,3 \cdot 10^{-5}$; $Zn - 4,5 \cdot 10^{-4}$; $In - 7 \cdot 10^{-4}$; $Cu - 1,5 \cdot 10^{-5}$; $Ga - 0,087$. Примеси, для которых $L > 1$: $B \approx 17$, $Si \gg 1$ и др.

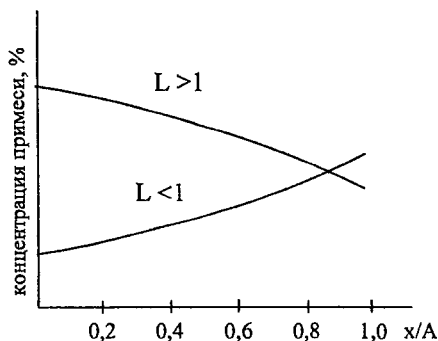
В промышленной практике существуют два способа фракционированной кристаллизации: направленная кристаллизация и зонная кристаллизация (зонная плавка).

6.2) Направленная кристаллизация

Германий (или другой полупроводниковый материал) расплавляют в длинной лодочке из графита или кварца, после чего медленно выводят лодочку из зоны нагрева (рис.).



Плавку ведут в атмосфере водорода или аргона. Расплавленный материал – «а», «в» – затвердевшая часть. A – общая длина слитка, x/A – доля затвердевшей части от общей длины.

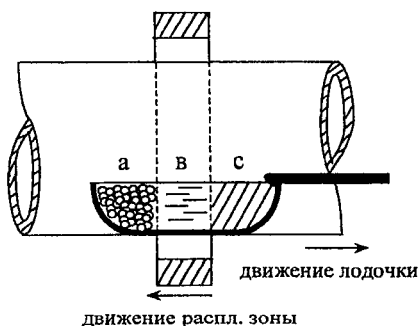


Концентрация примесей, для которых $L < 1$, увеличивается в направлении кристаллизации слитка, а для $L > 1$ – уменьшается.

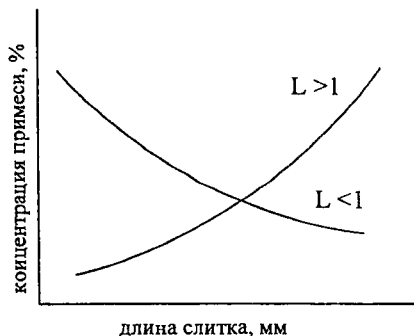
Для эффективной очистки необходимо, чтобы L был $\gg 1$ или $\ll 1$.

При $L = 1$ очистка невозможна.

6.3) Зонная кристаллизация (зонная плавка)



В кварцевой трубе диаметром 50-70 мм в атмосфере водорода или аргона перемещается с определенной скоростью лодочка (длиной 400-500 мм) с германием. Вокруг трубы располагаются индукторы, расплавляющие в лодочке лишь узкую зону «в», «с» – переплавленный и застывший материал, «а» – еще не переплавленный.



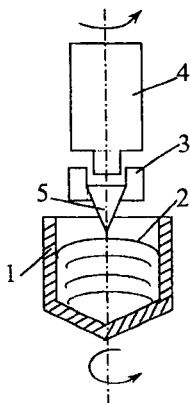
Зона перемещается справа направо. В этом же направлении перемещаются примеси с $L < 1$. Для примесей с $L > 1$ наблюдается обратная картина. Зонная плавка предпочтительна для примесей с $L < 1$, а для примесей с $L > 1$ более показана направленная кристаллизация.

Скорость перемещения «зоны» колеблется от 25 до 350 мм/час, а длина «в» не превышает 30-50 мм. Поскольку примеси концентрируются на концах слитка, то от остывшего слитка отрезают ~10% длины с «головы» и ~20% - с «хвоста». Отрезанные части вновь направляют на переработку.

7) Выращивание монокристаллов

После завершения направленной (или зонной) кристаллизации осуществляется выращивание монокристаллов из поликристаллического материала.

Если в решетке германия на миллиард (10^9) правильно расположенных атомов один атом сместится, то при изготовлении даже простейших транзисторов возможен 80%-ный брак. Задача выращивания монокристаллов – получение бездефектных кристаллов.



Рассмотрим операции получения монокристалла на «затравке» – по способу Чохральского.

Промытый слиток германия расплавляют в безбористом спектрально-чистом графитовом или кварцевом тигле (1), после чего охлаждают до температуры 965°C ($t_{\text{пл. Ge}} \sim 958^\circ\text{C}$). В расплав (2) погружают конец «затравки» (5), вырезанной из монокристалла германия в определенном кристаллографическом направлении. Медленно вращая оплавленную «затравку» с

помощью державки (3) и валика (4), ее вытягивают из расплава со скоростью от десятых долей до нескольких миллиметров в минуту («затравка» и тигель вращаются в противоположные стороны). «Затравка» становится вершиной

растущего кристалла с той же кристаллографической ориентацией, что и «затравка». Вытягивание продолжают до тех пор, пока кристалл не приобретет нужных размеров. В процессе вытягивания монокристалла из расплава происходит дополнительная очистка материала от примесей, для которых $L < 1$. Такие примеси оттесняются в остаток расплава в тигле, затвердевающий в последнюю очередь.

В настоящее время выращивают монокристаллы германия диаметром $40 \div 50$ мм и длиной $180 \div 220$ мм.

При вытягивании монокристалла в него вводят легирующие примеси – для придания нужного типа проводимости («п» или «р»-тип) и определенного электросопротивления. Обычно вводят Ga, In, P, Sb, As и др. в виде лигатур-сплавов Ge с той или иной примесью, поскольку количество вводимой примеси ничтожно мало. При легировании скорость вытягивания меняется по определенной программе, чтобы получать участки кристалла с равномерным распределением примеси.

Процессы выращивания монокристалла и легирования проводят в вакууме ($10^{-5} \div 10^{-6}$ мм Hg, что соответствует $1,33 \cdot 10^{-3} \div 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) или в атмосфере чистейшего водорода.

Высоко-чистый германий, как и кремний, в ~ 100 раз более хрупок, нежели оконное стекло. Из монокристаллов нарезают пластинки размерами $1 \times 1 \times 0,5$ мм – для изготовления полупроводниковых приборов. Орудие резания – диск с впрыснутым по краю алмазным порошком. При резании до 80% германия идет в отходы, которые снова идут в переработку. Их хлорируют: $\text{Ge} + 2\text{Cl}_2 = \text{GeCl}_4$, потом подвергают тетрахлорид гидролизу: $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 + 4\text{HCl}$, а образовавшийся диоксид восстанавливают водородом: $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$. Полученный германий вновь подвергают зонной плавке и т.д.

8) Получение воды высокой степени чистоты

Даже дождевая вода – наиболее чистая из природных вод – содержит в среднем 35 мг/л сухого остатка. В ней постоянно присутствуют растворенные газы воздуха (до 25 мл на 1 литр при 15°C), органические вещества, катионы натрия и аммония, из анионов – Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- и др.

В 1 л воды реки Нева содержится $\sim 0,057$ г растворенных веществ, Днепра – 0,187 г, Аму-Дарьи – 0,5, Нила – 1,58.

Обычная дистиллированная вода аптек и лабораторий не может считаться высокочистой: содержание нелетучего остатка в ней около 5 мг/л, остатка после прокаливании ~ 1 мг/л, аммиака и аммонийных солей $\sim 0,05$ мг/л и т.д.

Методы химического анализа, вследствие своей малой чувствительности, непригодны для оценки чистоты воды, подвергнутой глубокой очистке. Основным критерий в этом случае – электропроводимость.

Для полупроводниковой промышленности требуется вода с удельной электропроводимостью $(0,8 \div 1,0) \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что обеспечивается двух-трехкратной перегонкой в посуде из плавленого кварца, а потом 2÷3-кратным пропусканием через катионит и анионит – ионообменивающие смолы.

Расчетная электропроводимость самой чистой воды близка к $3 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

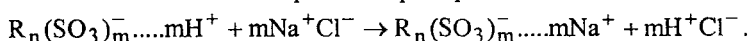
Немецкий физико-химик Кольрауш, перегнав воду 42 раза при несколько пониженном давлении в стеклянной аппаратуре, использовавшейся 10 лет, достиг электропроводимости $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Необходимо подчеркнуть, что современная методика очистки (перегонка в сочетании с ионообменной очисткой) позволяет легко и значительно быстрее достичь чистоты, отвечающей опытам Кольрауша.

Иониты – ионообменивающие смолы – твердые полимерные вещества, нерастворимые в воде и органических растворителях, содержат группы атомов, способных к электролитической диссоциации. Эти группы в результате диссоциации образуют ионную пару, один ион которой (*фиксированный ион*) жестко связан с полимерной структурой (*матрицей*), а второй ион (*противоион*) переходит в раствор, обмениваясь на примесные ионы, содержащиеся в очищаемой воде.

В зависимости от вида поглощаемых ионов различают *катиониты*, *аниониты* и амфотерные иониты – *полиамфолиты*.

Катиониты поглощают из растворов положительно заряженные ионы, обменивая их на ионы водорода по примерной схеме:

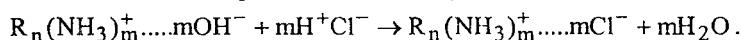


Здесь R_n – какой-либо органический радикал, $(\text{SO}_3)_m^-$ – сульфогруппа.

Применяемые марки катионитов – КУ-2, СБС, амберлит, вофатит и др.

Аниониты – полимерные основания, способные поглощать из растворов отрицательно-заряженные ионы (анионы), обменивая их на свои OH^- -ионы.

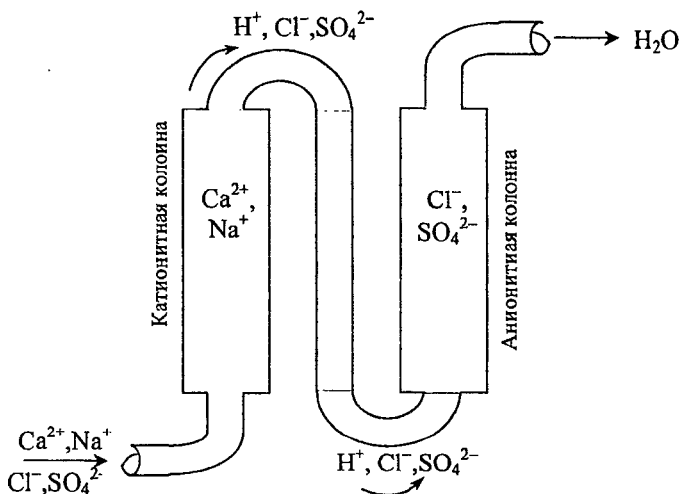
После прохождения воды через катионитную колонну, где получает развитие вышенаписанная реакция, вода поступает в анионитную колонну:



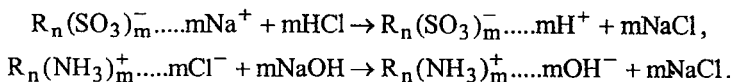
Применяемые марки анионитов – АБ-16, АБ-17 и др.

Таким образом, положительные и отрицательные ионы примесных солей поочередно обмениваются с ионитами, а освобождающиеся ионы H^+ и OH^- образуют молекулы воды.

Колонки для ионитов изготавливают из фторопласта, иониты обычно используют в виде гранул сферической формы.



Наиболее активные иониты поглощают на 1 г собственного веса до 6÷10 мг-экв. иона. И использованные иониты регенерируют: катиониты обрабатывают раствором минеральных кислот, а аниониты – растворами щелочей, после чего они переходят соответственно в H^+ и OH^- – формы:



9) Хранение и методы обращения с высоко-чистыми веществами

В производственных помещениях, в которых осуществляется технологический процесс очистки полупроводниковых материалов или процесс сборки полупроводниковых приборов, воздух должен быть, образно говоря, «горным», т.е. намного чище, чем в операционном зале современной хирургической клиники. Его кондиционируют, полностью освободив от нежелательных газов и дисперсных частиц.

Вход персонала в полупроводниковые цеха осуществляется через специальные шлюзы, с обязательной сменой одежды. Одежда персонала – белые халаты и плотно подогнанные шапочки из неворсистой нитяной пряжи типа анита или лавсана. Обувь – мягкая, изготовленная из полиэтилена или другого подобного материала.

Полы и рабочие поверхности покрыты гидрофобным (т.е. водоотталкивающим) непористым пластиком (фторопласт, полиэтилен, полипропилен и др.), легко моющимся и устойчивым к истиранию и к химически агрессивным жидкостям.

Окна в производственных помещениях имеют двойные стекла и никогда не открываются, причем расположение окон должно полностью исключать возможность возникновения сквозняков. В комнатах создается повышенное давление воздуха – около 13 см водяного столба, что уменьшает риск попадания пыли снаружи при открывании дверей. В таких помещениях за день на каждые 10 см² рабочей поверхности садится не более одной пылинки размером не более 5 мкм.

Нужна особая подготовка рук и внешности экспериментатора, чтобы не внести загрязнений: отсутствие маникюра и губной помады, нельзя смазывать руки кремом, поскольку он содержит ZnO и другие нежелательные ингредиенты; необходимо снимать золотые украшения (цепочки, браслеты, серьги, брошки и т.п.); иногда даже не безразлично наличие у оператора металлических зубов.

Посуда, применяемая при работе с полупроводниковыми веществами, изготавливается из фторопласта и полиэтилена.

Полупроводниковые материалы, содержащие $10^{-3} \div 10^{-10}\%$ примесных элементов, нуждаются в чрезвычайно осторожном обращении при маркировке, упаковке и хранении. Материал тары – полиэтилен, кварц, иногда безбористое стекло. Для обеспечения герметичности при транспортировке горлышко тары имеет наружную винтовую нарезку, на которую навинчивается предохранительный колпачок, поджимающий пробку. Для защиты от пыли каждая фасовка герметически закупорена и помещена в полиэтиленовый мешок. Бутылки и банки транспортируются в корзинах с защитным слоем шлаковской или стеклянной ваты. Каждая заполненная препаратом тара снабжается паспортом с указанием номера препарата, класса и подкласса вещества. На предприятии-потребителе паспорта вписываются в специальную учетную книгу.

Материалы, химически изменяющиеся на воздухе, запаивают в ампулы из полиэтилена под чистым аргоном. Размеры ампул должны соответствовать одноразовому применению материала. Пробы берутся только отсыпанием.

10) Глубокая очистка газов

Ряд отраслей промышленности (получение металлов и полупроводников, атомная техника, органический и неорганический синтез) требует использования газов с содержанием примесей $10^{-8} \div 10^{-9}\%$ (мас.)

10.1) Краткая характеристика методов очистки газов

Методы очистки газов подразделяются на физические и химические.

Физические методы основаны на различии у очищаемого газа и примесей размеров молекул, их массы, сил межмолекулярного взаимодействия: методы движущегося слоя, газовой хроматографии, диффузии через полупроницаемые перегородки, разделение на цеолитах.

Метод движущегося слоя основан на различии молекулярных масс отдельных компонентов газовой смеси, пропускаемой под давлением через узкое сопло. Попадая за соплом в разреженное пространство, частицы газа движутся по траекториям, характер которых зависит от массы частицы. Чем мельче частицы, тем сильнее их отклонение от прямолинейного движения. Это позволяет «вымораживать» отдельные фракции газа в определенной последовательности на охлаждаемой поверхности, расположенной за соплом.

Метод диффузии через полупроницаемые перегородки (метод акад. И.В. Петрянова) применяется для очистки газов от дисперсных частиц твердых и жидких включений и от влаги. При пропускании газа при низкой температуре через два слоя фильтров, представляющих собой ультратонкое* перхлорвиниловое волокно (типа ФПП), переохлажденный водяной пар и дисперсные частицы оседают на высокоразвитой поверхности фильтрующих волокон.

Цеолиты – сложные неорганические соединения (природные или искусственные) – алюмосиликаты, являющиеся своего рода «молекулярными ситами». Цеолиты являются высокоэффективным средством для осушки и очистки газов. Способность того или иного вещества адсорбироваться на цеолитах определяется размерами молекул вещества и возможностью их проникновения в свободные полости цеолитов. Цеолиты, таким образом, весьма эффективно «отсеивают» молекулы в зависимости от их размеров. Например, только одна ступень очистки цеолитом этилена от углекислого газа снижает содержание CO_2 от 0,3 до $10^{-4}\%$ (по объему). Еще больший эффект достигается при очистке от примесей, являющихся полярными молекулами.

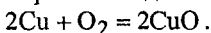
Очистка газов методом газо-жидкостной хроматографии основана на различной растворимости компонентов газовой смеси в разделительной жидкости. Газовая смесь продвигается в потоке инертного газа по колонне с насадкой, пропитанной жидкостью. Чем больше компонент газовой смеси растворяется в жидкости, тем быстрее он задерживается в колонне.

Известен также способ «отмывки» газов от примесей в виде пыли, тумана, а также от газообразных примесей, растворимых в жидкости, пропусканием очищаемого газа через вспененную поглотительную жидкость.

Химические методы очистки основаны на взаимодействии газов с твердыми веществами или с жидкими растворами.

При очистке газов чаще всего приходится удалять такие примеси, как кислород, углекислый газ, влага.

Очистка газов от кислорода. Первая ступень очистки осуществляется с помощью медной стружки, нагреваемой до $400-450^\circ\text{C}$:



Применение активированной меди с развитой губчатой поверхностью позволяет снизить температуру до $200-300^\circ\text{C}$.

* Диаметр волокон первого слоя несколько больше 2,5 мкм, второго – не более 0,5 мкм.

Можно использовать на первой ступени и мелкодробленый никель при 200° С.

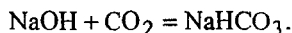
Более глубокая очистка газа от кислорода осуществляется пропусканием его через кальциевую стружку при 300° С или над губчатым цирконием при 600° С.

Губчатый титан является поглотителем широкого диапазона: при 300-800° С поглощает O₂, N₂, H₂O и H₂, а при 900° С также и CO₂ и H₂S.

При комнатной температуре жидкий эвтектический сплав Na-K активно удаляет кислород: уже после однократного пропускания газа через ловушку с Na-K содержание кислорода в очищаемом газе снижается с 3,8% до $7 \cdot 10^{-4}$ % (по объему).

Очистка от CO₂ осуществляется с помощью увлажненного едкого кали (KOH) или едкого натра (NaOH).

Следы CO₂ удаляются пропусканием очищаемого газа через слой так наз. «натронной извести» (2CaO+NaOH) или через асбест, пропитанный NaOH:



При глубокой очистке применяют жидкий сплав Na-K. Возможно также использование цеолитов.

На промышленных установках CO₂ улавливают в декарбонизаторах и скрубберах, орошаемых раствором щелочи. Применяется и «вымораживание» углекислого газа при низких температурах.

Удаление водяных паров. Хлорид кальция используется для быстрого предварительного осушения газов: он поглощает до 37% воды от веса сухой соли.

Используемые в лабораторной и промышленной практике осушители по эффективности располагаются в следующей последовательности (в скобках указано остаточное содержание H₂O, мг/л, и давление паров воды, мм рт. ст.): тв. CaCl₂ (0,2; 1,5) – силикагель ($3 \cdot 10^{-2}$; $2,2 \cdot 10^{-1}$) – конц. H₂SO₄ ($3 \cdot 10^{-3}$; $2,2 \cdot 10^{-2}$) – алюмогель ($3 \cdot 10^{-3}$; $2,2 \cdot 10^{-2}$) – тв. КОН ($2 \cdot 10^{-3}$; $1,5 \cdot 10^{-2}$) – Mg(ClO₄)₂·3H₂O ($2 \cdot 10^{-3}$; $1,5 \cdot 10^{-2}$) – ангидрон [перхлорат магния – Mg(ClO₄)₂] ($5 \cdot 10^{-4}$; $3,7 \cdot 10^{-3}$) – тв. P₂O₅ ($2 \cdot 10^{-5}$; $1,5 \cdot 10^{-4}$).

Наиболее глубокая очистка газов от влаги достигается с помощью пятиоксида фосфора P₂O₅, используемой для осушки O₂, N₂, H₂ и инертных газов.

Очень хорошими осушителями являются также металлические калий и натрий: так, при осушке азота парами калия при 340° С 100 г калия понижают давление паров воды в 50 м³ азота до $2 \cdot 10^{-5}$ мм Hg, одновременно газ очищается и от следов кислорода.

В качестве поглотителей следов влаги при температуре 100° С используются также такие адсорбенты, как силикагель (высушенный гель SiO₂) и

алюмогель (гель Al_2O_3) – с высокоразвитой поверхностью и сильно пористой структурой.

Окончательное удаление влаги (глубокая очистка) достигается с помощью цеолитов, которые активно поглощают воду и при 100°C .

10.2) Способы получения и очистки водорода, кислорода, азота и аргона

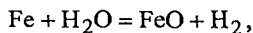
Перечисленные газы наиболее широко используются в промышленных аппаратурно-технологических схемах.

10.2.1) Водород

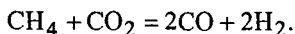
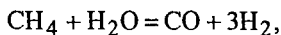
Мировое производство этого газа исчисляется миллиардами кубометров в год. Он используется в качестве ракетного топлива, в энергетических установках на космических аппаратах, в порошковой металлургии, для производства особо чистых металлов и полупроводников, в химической и электровакуумной промышленности, при термической обработке металлов и т.д.

Особо-чистый водород используется как восстановительная и защитная среда в электронной технологии, в лазерной и полупроводниковой технике.

Водород технической чистоты получают электролизом воды или так наз. «железопаровым» методом при 700°C :

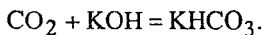
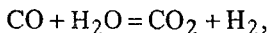
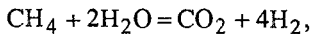


а также конверсией метана:



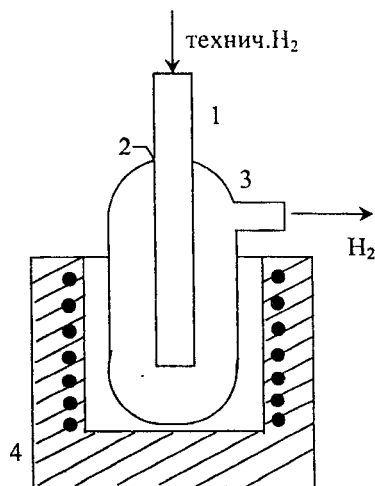
Последний способ дает более 90% технического водорода. Содержание основного продукта составляет в нем 98-99,8%, остальное – примеси O_2 , N_2 , H_2O , CO , CO_2 и углеводороды.

Углеводороды и CO окисляют конверсией с водяным паром до CO_2 , потом удаляют углекислый газ в скрубберах с помощью щелочи:



Кислород и влагу удаляют ранее рассмотренными способами.

В настоящее время приобрел большое значение *диффузионный метод очистки водорода*, в котором используется исключительно высокая скорость диффузии водорода (по сравнению с другими газами) через тонкую ($\sim 0,1$ мм) перегородку из Pd или сплава Pd с Ag и Au.



Технический водород под давлением пропускают последовательно через ряд запаянных палладиевых трубок (1), нагреваемых в печи (4) до температуры 350-600° С. Трубки впаиваются в стеклянные колбы (3), место спая (2). Водород диффундирует через металлические стенки, а O₂, N₂, углеводороды и H₂O задерживаются в трубках. Эффективность очистки зависит от величины рабочей поверхности палладия, температуры и перепада давления водорода по обе стороны металлической трубки.

Производительность диффузионной установки достигает 400-500 м³ водорода в час, чистота получаемого водорода 99,99999% и выше.

В лабораторных условиях особо чистый водород получают разложением гидридов кальция или титана. Содержание водорода в единице объема порошкообразного TiH₂ в два раза выше, чем в жидком водороде, поэтому гидрид используется как емкость для хранения водорода.

10.2.2) Кислород

Мировое производство кислорода превышает 10⁵ т/сутки. Основные потребители:

- химическая промышленность,
- двигатели ракет и самолетов,
- сталелитейная промышленность,
- сварка и резка металлов и т.д.

Для сварки и резки металлов достаточна чистота кислорода ~99%, а для химической промышленности и ракетной техники (примерно половина всего производимого кислорода) содержание примесей в газе не должно превышать 10⁻²÷10⁻⁶%.

Технический кислород получают электролизом воды или из воздуха **методом ректификации**. По последнему методу очищенный от пыли, влаги и CO₂ воздух сжижается, а затем последующим испарением разделяется на O₂ и N₂: жидкий азот кипит при -195,8° С, а жидкий кислород – при -182,97° С.

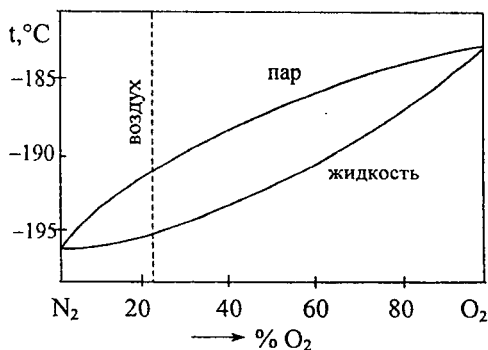


Диаграмма состояния системы " $O_2 - N_2$ " приведена на рис.

По мере испарения азота, обладающего более низкой температурой кипения, жидкая фаза обогащается кислородом. Повторяя процесс испарения и конденсации полученных фракций, можно достичь желаемой степени разделения воздуха на азот и кислород.

Получение кислорода из воздуха наиболее экономично, поэтому данный метод нашел широкое применение в промышленности.

«Технологический» кислород ($\sim 95-98\% O_2$) расходуется для интенсификации металлургических процессов.

Первый сорт кислорода содержит $99,2\%$ основного вещества, высший сорт $\sim 99,5\%$. Основными примесями к кислороду являются Ar и N_2 .

В настоящее время освоены промышленные установки **диффузионного разделения** воздуха пропусканием через специальные мембраны – пленки из кремнийорганических полимеров толщиной до 500 мкм. Скорость диффузии кислорода через них намного больше, чем азота.

10.2.3) Азот

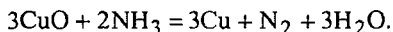
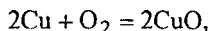
Основной источник промышленного получения азота – атмосферный воздух, из которого получают ежегодно более 10^7 т азота. Три четверти азота идет на производство аммиака. Помимо этого, азот применяется:

- в качестве инертной атмосферы при производстве чистых металлов и сплавов;
- в машиностроении для защиты изделий со специально обработанными поверхностями;
- в качестве охлаждающего агента в высокотемпературных ядерных реакторах (содержание примесей в азоте в этом случае не должно превышать $10^{-5} \div 10^{-6}\%$);
- при консервации и герметизации пищевых продуктов и лекарственных веществ;
- при создании аэрозолей антикоррозионных и других препаратов и т.д.

В **обычном техническом азоте** содержится $1 \div 2\%$ O_2 и тысячные доли CO_2 и H_2O . В высшем сорте технического азота содержится не менее $99,5\%$ N_2 и не более $0,1\%$ O_2 .

Современные воздухоразделительные установки имеют производительность до 500 м³/час азота (99,999% N₂).

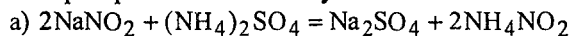
Для тонкой очистки азота от O₂ добавляют к азоту небольшое количество NH₃, после чего смесь пропускают через слой активной меди, нагретой до 450° С:



Постоянное обновление поверхности меди позволяет непрерывно вести процесс очистки азота. Избыточный аммиак улавливают раствором H₂SO₄, а азот высушивают с помощью цеолитов. В готовом продукте содержание кислорода составляет 10⁻⁵%.

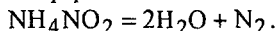
Возможна также очистка азота с помощью жидкого сплава Na-K.

Лабораторные способы получения высокочистого азота:

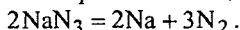


нас. р-р

нас. р-р



б) термическое разложение при 300° С азиды натрия:



Азот, полученный из перекристаллизованного и высушенного азиды, практически не содержит примесей.

10.2.4) Аргон

Аргон применяется как защитная газовая среда в процессе получения, обработки, использования и сохранения веществ и материалов в чистом виде, а также при работе с химически малоустойчивыми веществами.

Аргон используют везде, где нельзя использовать в качестве защитной среды более дешевые N₂ или CO₂.

Широко применяется аргон в металлургии, машиностроении, атомной технике, судостроении, ракетной технике и самолетостроении.

Аргон получают при разделении предварительно сжиженного воздуха, между фракциями азота и кислорода. Аргонная фракция подвергается далее низкотемпературной ректификации, в результате которой получают газ с содержанием 75-95% Ar.

Очистка от O₂ и N₂ производится в две ступени. Предварительная очистка осуществляется пропусканием через нагретый металл (Cu, Ca, Zr, Ti). Окончательная очистка от следов азота и кислорода осуществляется с помощью так наз. «азотита» - пылевидного металлического титана, охлажденного до температуры жидкого азота.

Лучшие сорта аргона, получаемые на воздухоразделительной машине, содержат не более 2·10⁻²% примесей. Дополнительная очистка снижает содержание примесей до 10⁻⁴÷10⁻⁵%.

ХIII. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1) Общие сведения о полимерах и их классификация

Высокомолекулярные соединения, или **полимеры**, - сложные вещества с молекулярной массой порядка $10^4 \div 10^6$. Молекулы их (макромолекулы) построены из сотен и тысяч атомов, связанных силами ковалентной связи.

Олигомеры - сложные соединения со сравнительно низкой (в сопоставлении с полимерами) молекулярной массой.

Макромолекулы большинства полимеров построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов - элементарных звеньев, например: $-A-A-A-A-A-A-A-A-$.

Здесь А - мономеры - низкомолекулярные соединения, используемые для синтеза высокомолекулярных.

Например, элементарным звеном макромолекулы натурального каучука

$$\begin{array}{ccccccc} -CH_2 - C = CH - CH_2 - CH_2 - C = CH - CH_2 - CH_2 - C = CH - CH_2 - \\ | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ CH_3 \quad \quad \quad CH_3 \quad \quad \quad CH_3 \end{array}$$

является участок цепи $-CH_2 - C = CH - CH_2 -$

$$\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$$

Суммарная формула каучука $[-C_5H_8-]_n$, где n - число элементарных звеньев макромолекулы, характеризующее **степень полимеризации** Р высокомолекулярного соединения.

Таким образом, молекулярная масса полимера

$$M_{пл} = M_{зв} \cdot P,$$

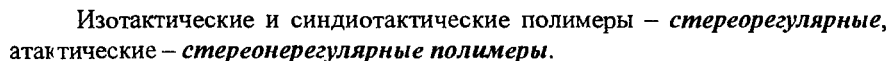
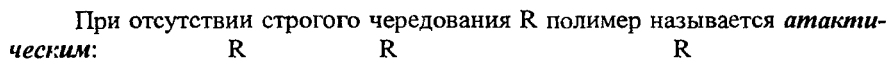
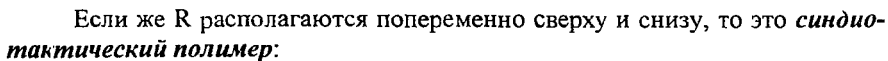
где $M_{зв}$ - молекулярная масса одного звена полимера.

$M_{пл}$ - это **средняя** молекулярная масса полимера, т.к. любой полимер в той или иной степени неоднороден по величине частиц.

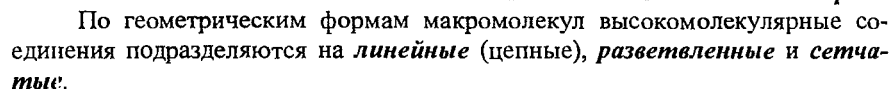
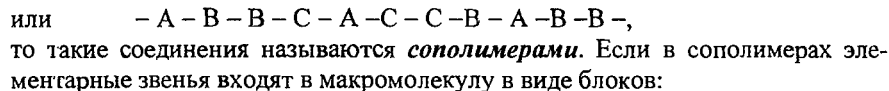
Полимер построен **регулярно**, если в его цепи соблюдается совершенный дальний порядок звеньев, монотонно чередующихся в макромолекуле. Нарушение этого порядка приводит к **нерегулярности** в строении цепи полимера.

Физические свойства полимера связаны с его структурой: так у регулярного полипропилена температура размягчения выше, чем у нерегулярного, он также более прочен.

Возможна при одинаковом химическом составе элементарных звеньев пространственная изомерия полимеров. Так, например, все боковые группы -R в макромолекуле могут находиться по одну сторону главной цепи (**изотактический полимер**):



Если макромолекулы полимера построены из нескольких элементарных звеньев, различающихся по хим. составу и, как правило, нерегулярно расположенных в цепи:

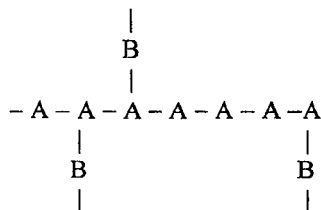


Линейные полимеры – целлюлоза, натуральный каучук, некоторые белки и очень большое число синтетических высокомолекулярных соединений



Примеры: амилопектин (составная часть крахмала), гликоген, инсулин и др.

При синтезе разветвленного полимера можно «привить» к линейной макромолекуле одного состава боковые цепи другого состава (привитый сополимер):



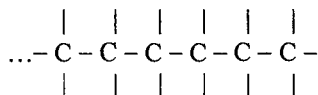
В **сетчатых (пространственных)** полимерах макромолекулярные цепи соединены друг с другом поперечными химическими связями. Примером синтетического пространственного полимера является вулканизированный каучук.

Попытки разделить сетчатые полимеры на отдельные частицы приводят к разрушению структуры полимера. Поэтому пространственные полимеры, в отличие от линейных и разветвленных, более устойчивы к действию растворителей, не плавятся при нагревании. Понятие «молекула» для таких полимеров становится условным и неопределенным. Макромолекулам в этом случае называют основные линейные цепи, не включая в это понятие «поперечные связи», соединяющие цепи.

В молекулах полимеров различают **главную (основную) цепь**, построенную из большого числа атомов, и **боковые цепи**, длина которых значительно меньше длины главной цепи. По строению главной цепи все высокомолекулярные соединения делятся на **гомоцепные** и **гетероцепные**.

Гомоцепные — это полимеры, основные цепи которых построены из одинаковых атомов, например, атомов углерода, серы, фосфора и т.д.

Если главная цепь построена только из атомов углерода, то это **углеродный полимер**:

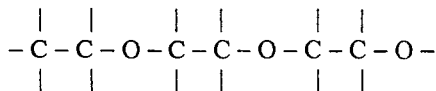


Для образования цепи элемент должен иметь, по крайней мере, две валентности. Устойчивость цепи зависит от прочности межатомных связей. Например, невозможны гомоцепные полимерные соединения кислорода и азота, поскольку прочность связи N-N составляет 119 кДж/моль, а O-O ~ 145 кДж/моль, тогда как для C-C эта величина составляет 262 кДж/моль.

Названия полимеров обычно состоят из названия исходного мономера и приставки «поли»: например, поливинилхлорид — полимер, полученный из винилхлорида $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$.

Карбоцепные полимеры – органические, они подразделяются на классы, принятые в органической химии: (полимерные предельные углеводороды (полиэтилен, полистирол и т.д.), полимерные непредельные углеводороды (полибутадиен, полиизопрен и т.д.), полимерные спирты и их производные и т.д.

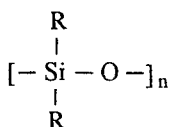
У **гетероцепных** полимеров главная цепь построена из различных атомов:



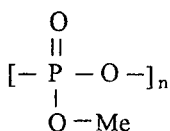
Гетероцепные полимеры могут быть **органическими**, **элементоорганическими** и **неорганическими**.

К **органическим полимерам**, наряду с карбоцепными, относятся соединения, содержащие, кроме атомов углерода, атомы водорода, кислорода, азота, серы, галогенов и других элементов, даже в том случае, если кислород, азот или сера входят в состав основной цепи. В зависимости от гетероатома, входящего в состав основной цепи, гетероцепные полимеры подразделяются на кислородсодержащие, азотсодержащие, серосодержащие и др. Большие группы полимеров подразделяются на подгруппы в соответствии с принятой в органической химии классификацией. Название гетероцепных полимеров складывается из названия класса соединений и приставки «поли»: например, полиамиды, полиэферы и т.д.

Элементоорганические соединения – высокомолекулярные соединения с неорганическими главными цепями, содержащие в боковой цепи органические радикалы R. Пример: полисилоксаны:



Неорганические полимеры не содержат атомов углерода. Пример: полифосфаты:



В таблицах «а» и «б» приведена классификация некоторых высокомолекулярных соединений.

Таблица «а»

Тип высокомолекулярного соединения	Конкретное вещество	
	название	химическая формула
Предельные углеводороды	полиэтилен	$[-CH_2-CH_2-]_n$
Галоидопроизводные предельных углеводородов	политетрафторэтилен	$[-CF_2-CF_2-]_n$
Спирты и их эфиры	поливинилацетат	$\begin{array}{c} [-CH_2-CH-]_n \\ \\ OCOCH_3 \end{array}$
Амины	поливиниламин	$\begin{array}{c} [-CH_2-CH-]_n \\ \\ NH_2 \end{array}$
Кислоты и их производные	полиакриловая кислота	$\begin{array}{c} [-CH_2-CH-]_n \\ \\ COOH \end{array}$

Таблица «б»

Тип высокомолекулярного соединения	Конкретное вещество	
	название	химическая формула
Органические полимеры	полиуретаны	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -C- \end{array} NH-(CH_2)_x-NHCO-\begin{array}{c} (CH_2)_y \\ \\ O \end{array}-O- \right]_n$
Элементоорганические полимеры	полисил-оксаны	$\begin{array}{c} R \\ \\ [-Si-O-]_n \\ \\ R \end{array}$
Неорганические полимеры	полиарсенаты	$\begin{array}{c} O \\ \\ [-As-O-]_n \\ \\ O-Me \end{array}$

2) Способы получения высокомолекулярных соединений

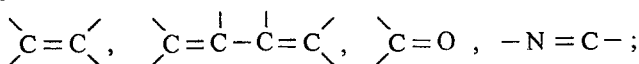
Высокомолекулярные соединения в зависимости от происхождения подразделяются на: **природные** (выделенные из природных материалов – например, крахмал, целлюлоза и др.), **синтетические** (полученные синтезом из низкомолекулярных соединений – мономеров), **искусственные** (полученные химическим превращением других природных или синтетических полимеров – эфиры, целлюлозы и др.) Наиболее распространенными являются **синтетические полимеры**.

Получение полимеров из мономеров осуществляется в результате проведения реакций **полимеризации** и **поликонденсации**.

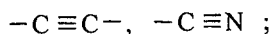
Полимеризация – реакция многократного присоединения молекул мономеров за счет разрыва двойных или тройных связей или размыкания цикла мономеров без выделения побочных продуктов. Поэтому элементарный состав мономеров и получаемого полимера одинаков.

В качестве мономеров применяются соединения, содержащие в своем составе:

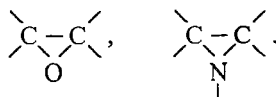
а) группы с двойными связями, например



б) группы с тройными связями, например

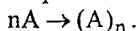


в) группы с циклами, раскрывающимися при реакции, например



Процесс полимеризации в случае участников-соединений с кратными связями происходит за счет разрыва π -связи по месту кратной связи и образования у соответствующих атомов σ -связей. При этом уменьшается свободная энергия системы, т.е. процесс протекает самопроизвольно.

В общем виде реакция полимеризации:



Полимеризация мономеров, содержащих кратные связи, как правило, протекает по **цепному механизму** (по законам цепных реакций). При **цепной** полимеризации различают, как минимум, три основные стадии:

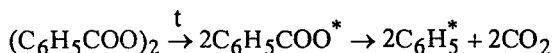
- 1) образование активного центра (иницирование цепи) $\text{A} \rightarrow \text{A}^*$,
- 2) рост цепи $\text{A}^* + \text{A} \rightarrow \text{A}_1^*, \text{A}_1^* + \text{A} \rightarrow \text{A}_2^*, \dots, \text{A}_{n-1}^* + \text{A} \rightarrow \text{A}_n^*$,
- 3) обрыв цепи $\text{A}_n^* \rightarrow \text{A}_n$,

где A – молекула мономера, A^* – активный центр, $A_1^*, A_2^*, \dots, A_{n-1}^*, A_n^*$ – радикалы, A_n – молекула полимера.

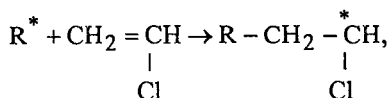
Активными центрами реакции цепной полимеризации могут быть *свободные радикалы* (электронейтральные частицы, имеющие неспаренный электрон) или *ионы* (положительные или отрицательные).

При *радикальной* полимеризации инициирование реакции осуществляется свободными радикалами, образующимися в системе в результате теплового воздействия, светового или радиоактивного облучения, а также (чаще всего) при химическом инициировании, которое осуществляется специально вводимыми, легко распадающимися веществами – *инициаторами*. В качестве последних наиболее распространены неорганические и органические перекиси (H_2O_2 – перекись водорода; $C_6H_5 - COO - OOC - C_6H_5$ – перекись бензоила), персульфаты ($K_2S_2O_8$ – персульфат калия) и др. Количество добавляемого инициатора обычно колеблется в пределах 0,1-1% от массы полимера.

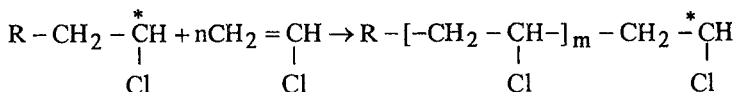
При легком (до $60^\circ C$) нагревании перекись бензоила распадается на свободные радикалы по схеме:



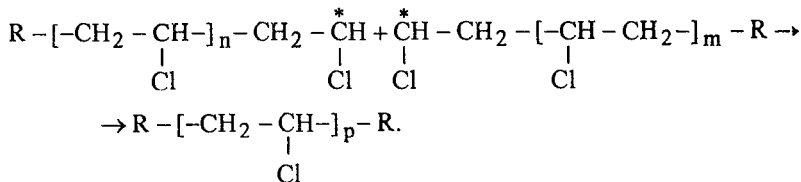
Свободные радикалы R^* инициатора легко реагируют с молекулами мономера (например, с молекулами хлористого винила), образуя новый свободный радикал:



который в свою очередь реагирует со следующей молекулой мономера, осуществляя, таким образом, рост цепи. Образуется полимерный радикал:



Прекращение роста цепи или обрыв цепи наступает вследствие гибели активного центра – свободного радикала. Так, при взаимодействии двух свободных радикалов образуется стабильная макромолекула:

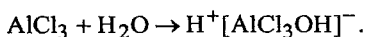


Обрыв цепи может произойти на любой стадии ее роста, поэтому молекулы полимеров представляют собой смесь макромолекул, отличающихся друг от друга степенью полимеризации (полидисперсность). В отличие от полимеров низкомолекулярные вещества монодисперсны (все молекулы одинаковы).

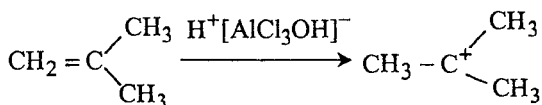
При **ионной** полимеризации рост цепи макромолекулы происходит под влиянием ионов (в присутствии катализаторов): реакционноспособный конец растущей цепи может быть заряжен положительно $A_n^+ + A \rightarrow A_{n+1}^+$ или отрицательно $A_n^- + A \rightarrow A_{n+1}^-$.

При **катионной** полимеризации катализаторами являются электроноакцепторные вещества: сильные кислоты (H_2SO_4 , HCl), а также галиды некоторых металлов ($AlCl_3$, $TiCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, BF_3). Полимеризующийся мономер является донором электронов.

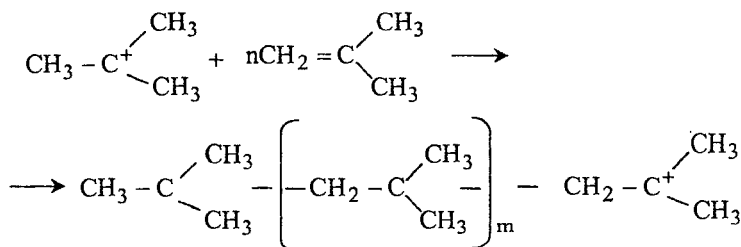
Катализаторы проявляют свою активность в присутствии небольших количеств **сокатализатора** (например, следов воды) для образования иона H^+ , при этом образуется активный каталитический комплекс, например



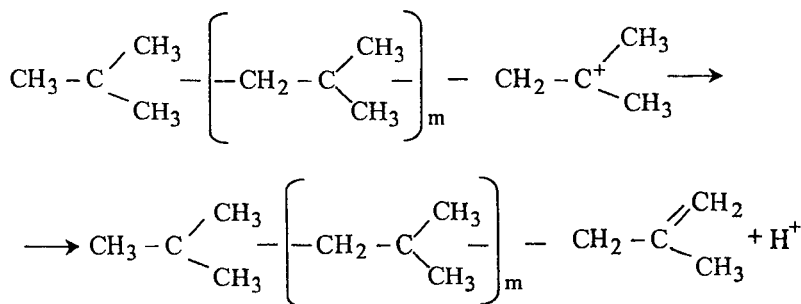
Ионы H^+ инициируют катионную полимеризацию, присоединяясь к молекулам мономера и превращая их в катион (карбония), например, при полимеризации изобутилена:



Рост цепи заключается в присоединении молекул мономера к активному центру с перемещением его на конец цепи. В результате образуется макроион:



При обрыве цепи образуется нейтральная молекула с двойной связью на конце и регенерируется ион H^+ :



полиизобутилен

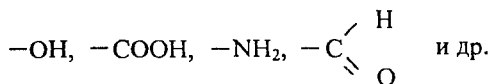
Полимеризация под влиянием ионных катализаторов обычно происходит с большими, чем радикальная, скоростями и приводит к получению полимера большой молекулярной массы.

При **анионной полимеризации** возникновение активного центра связано с образованием **карбаниона** — соединения с трехвалентным атомом углерода, несущим отрицательный заряд. Анионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, являющихся донорами электронов (амид натрия NaNH_2 ; алкилы щелочных металлов RMe , где R — алкильный радикал, Me — катион щелочного металла и др.)

Методом ионной полимеризации получают полимеры высокой степени симметрии (упорядоченности) — **стереорегулярные полимеры**. Они обладают ценными свойствами, в частности, высокими температурами плавления, поскольку по структуре — это линейные кристаллические полимеры. Полистирол $[\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5]_n$, полученный по радикальному механизму с инициатором — перекисью бензоила, имеет температуру размягчения 80°C , тогда как кристаллический стирол, полимеризованный по ионному механизму с катализатором $\text{TiCl}_3 + (\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ (комплекс трихлорида титана с триалкилалюминием) имеет температуру плавления 230°C .

Ионный и радикальный механизмы полимеризации позволяют провести процессы **сополимеризации**, т.е. полимеризацию двух или нескольких мономеров. Элементарные звенья двух разных мономеров в макромолекуле могут быть соединены беспорядочно — это **статистический сополимер**, при упорядоченном соединении — **регулярный сополимер**.

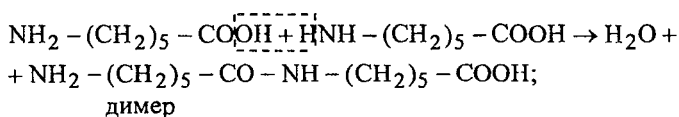
Поликонденсация — реакция образования полимеров за счет взаимодействия функциональных групп мономеров, сопровождающаяся выделением побочных соединений — низкомолекулярных продуктов (H_2O , NH_3 , HCl и т.п.). Элементарный состав мономеров и получаемого полимера неодинаков. Мономерами для реакции поликонденсации могут быть соединения, содержащие не менее двух реакционно-способных функциональных групп, например:



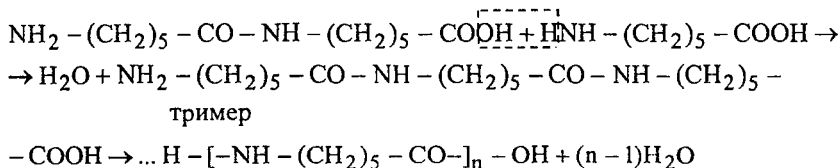
Реакция поликонденсации протекает ступенчато. Сначала при взаимодействии функциональных групп мономеров происходит отщепление молекулы низкомолекулярного соединения и образование димера из остатков реагирующих молекул. Затем с димером взаимодействует еще одна молекула мономера, в результате чего образуется побочное соединение и тример, затем тетрамер и т.д. до получения молекулы полимера.

Рассмотрим уравнение реакции *гомополиконденсации* аминокaproновой кислоты, т.е. реакции, в которой участвуют *однородные молекулы*. Упомянутая кислота $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH}$ содержит две функциональные группы: $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$.

Первая стадия реакции – образование *димера*:



Далее реакция развивается следующим образом:

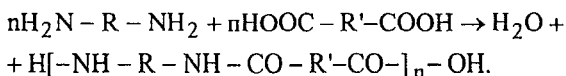


полиамидная смола (капрон)

При поликонденсации, протекающей по ступенчатой схеме, размер молекулы непрерывно увеличивается с относительно низкой скоростью (сначала из мономеров, как указывалось выше, образуется димер, тример, тетрамер и т.д. до полимера) до образования полимера с молекулярной массой 5000-10000.

Получаемые в результате поликонденсации молекулы устойчивы и могут быть выделены на любой стадии процесса. Они содержат те же функциональные группы, что и у исходных мономеров, и могут участвовать в дальнейших реакциях друг с другом или с другими мономерами. Это используется в промышленности для получения олигомеров и полимеров с пространственно сшитой структурой.

Пример реакции *гетерополиконденсации* – взаимодействие разнородных молекул: диамины $\text{H}_2\text{N} - \text{R} - \text{NH}_2$ и дикарбоновые кислоты $\text{HOOC} - \text{R}' - \text{COOH}$.

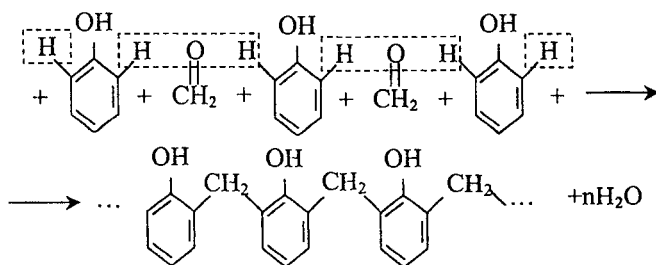


полиамидная смола

Основные различия между реакциями поликонденсации и полимеризации заключаются в следующем:

- полимеризация – цепной процесс, идущий по механизму присоединения; поликонденсация – ступенчатый процесс, идущий по механизму замещения;
- полимеризация в обычных условиях является необратимым процессом; многие процессы поликонденсации обратимы;
- при полимеризации нет выделения низкомолекулярных продуктов; при поликонденсации в большинстве случаев выделяются низкомолекулярные продукты, которые необходимо удалять из зоны реакции, чтобы обеспечить сдвиг равновесия реакции вправо;
- при полимеризации строение элементарного звена полимера эквивалентно составу мономера; при поликонденсации строение элементарного звена полимера отличается от исходных веществ.

При линейной поликонденсации образуются молекулы полимера линейной структуры, что обусловлено участием в реакции только бифункциональных мономеров. При трехмерной поликонденсации возникают макромолекулы трехмерной структуры, что обусловлено участием в реакции молекул с тремя функциональными группами или с большим их числом. Классическим примером образования пространственного полимера является поликонденсация фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ с формальдегидом $\text{CH}_2=\text{O}$:



фенолоформальдегидная смола

При взаимодействии фенола с избытком формальдегида образуются разветвленные низкомолекулярные продукты – **резолы**. При нагревании резолы переходят в **резистолы** – полимеры с редкой пространственной сеткой. На конечной стадии процесса образуются **резитолы** – полимеры с частой пространственной сеткой.

Фенолоформальдегидные смолы при нагревании вначале размягчаются, а потом (особенно в присутствии катализаторов) затвердевают.

Молекулярная масса полимера, как и его функциональный состав (однородность по молекулярной массе) определяются положением равновесия реакции поликонденсации. Повышение температуры обеспечивает удаление низкомолекулярных продуктов (H_2O , HCl и др.), что приводит к смещению равновесия и образованию более высокомолекулярных соединений. Смещение равновесия может быть достигнуто также увеличением степени разрежения в системе.

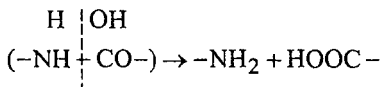
3) Деструкция полимеров. Реакции «сшивания»

Весьма нежелательные при эксплуатации полимерных материалов **реакции деструкции** протекают с разрывом связей основной молекулярной цепи полимера, что приводит к понижению его молекулярной массы (без изменения химического состава).

Деструкция может возникнуть под действием тепла, света, кислорода воздуха, проникающей радиации, механических напряжений, биологических и других факторов. Деструкция полимера приводит к изменению его строения, физических и химических свойств.

Устойчивость полимера к термическому воздействию определяет **термостойкость полимера**, которая оценивается по температуре, при которой начинается его заметное разрушение.

Химическая деструкция протекает под действием не только окислителей, но и под действием таких веществ, как вода, кислоты, спирты и т.д. Так, при нагревании полиамидов в растворах серной и соляной кислот происходит разрыв связи N-C:



Такую деструкцию полимера называют его **гидролизом**.

При **механической деструкции** полимеров на отдельных участках цепи могут возникать внутренние напряжения, соизмеримые с энергией химической связи, вследствие чего связь разрывается.

Фотохимическая деструкция — разрушение полимера под действием световой энергии.

Радиационная деструкция — старение полимеров под влиянием ионизирующих облучений, приводящих к их глубоким химическим и структурным изменениям.

Реакции сшивания приводят к образованию поперечных связей между макромолекулами, вследствие чего возникают пространственные полимеры. Эти реакции могут идти как в процессе синтеза полимеров, так и при перера-

ботке ранее полученных линейных полимеров. При синтезе полимеров сшивание — процесс нежелательный, т.к. получающиеся нерастворимые и неплавкие продукты с трудом могут быть извлечены из реактора. Поэтому при полимеризации и поликонденсации стремятся получить полимеры линейного и разветвленного строения, которые потом (при изготовлении из них изделий) подвергают реакциям сшивания (структурирования). В резиновой промышленности это — *вулканизация*, при производстве пластмасс — *отверждение*.

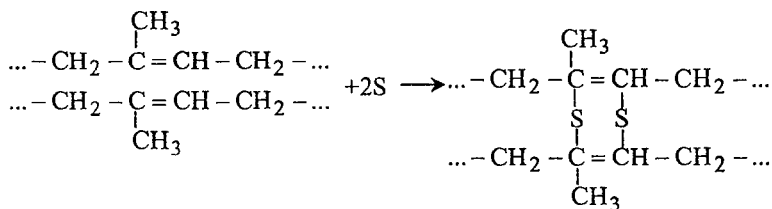
При небольшом числе поперечных связей (редкая сетка) получают мягкие эластичные продукты, с ростом мостиков жесткость материала возрастает. При частой сетке получается совершенно твердый материал.

Поперечные химические связи в полимерах могут образовываться между атомами углерода соседних макромолекул или непосредственно, или с помощью различных веществ, специально вводимых в систему (вулканизирующих агентов или отвердителей). Полимеры, образующие пространственные сетки — *термореактивные*, или *термоотверждаемые*.

Полимеры, не образующие при нагреве поперечных химических связей, размягчаются при определенной температуре, переходя из твердого состояния в пластичное. Это — *термоплавкие*, или *термопластичные* полимеры. Возможны случаи, когда сам полимер, не являясь термореактивным, дает термореактивные смеси с вулканизирующим агентом (отвердителем).

Термореактивные полимеры (или смеси) могут давать поперечные связи и при комнатной температуре, но с очень небольшой скоростью (это очень важно при хранении термореактивных смесей). С повышением температуры скорость реакции сшивания резко увеличивается. Поэтому на практике реакции вулканизации и отверждения проводят обычно при нагревании. В настоящее время уже известны системы «полимер — вулканизирующий агент», отверждающиеся с высокими скоростями и на холоде (холодная вулканизация, холодное отверждение).

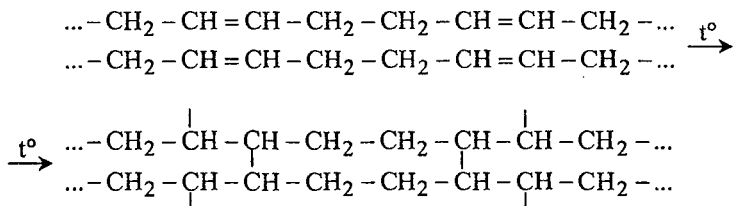
Рассмотрим вулканизацию каучука. Поскольку сами по себе природные и синтетические каучуки не являются термореактивными материалами, для придания им пространственной структуры используют специальные вулканизирующие добавки, чаще всего серу. Сера присоединяется к каучуку, давая серные мостики («сшивки») по месту раскрытия двойных связей:



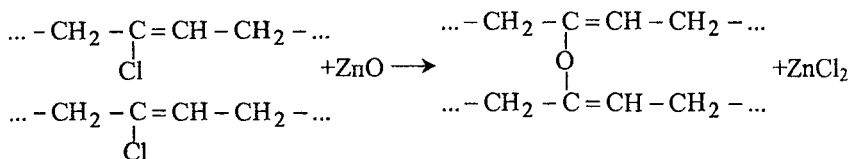
При небольшом числе «сшивок» получается гибкая резина, если же образуется много серных «мостиков», получается твердый материал – эбонит, являющийся электроизолятором.

Вулканизирующими агентами могут также быть селен, теллур и кислород.

Сшивание полимерных цепочек каучука за счет раскрытия двойных связей может происходить под действием высокой температуры и без участия вулканизатора. Российским ученым удалось получить по этому методу твердый изоляционный материал – *эскапон*:



Реакции сшивания могут протекать и без раскрытия двойных связей (реакции замещения). Пример – вулканизация полихлоропрена оксидом цинка:



4) Полимеризационные и конденсационные смолы

К полимеризационным смолам относятся полимеры, получаемые реакцией полимеризации преимущественно этиленовых углеводородов и их производных.

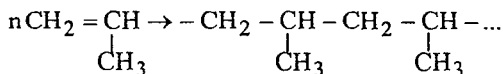
Полиэтилен – полимер, образующийся при полимеризации этилена, например, при сжатии его до 150-250 МПа при 150-250° С (полиэтилен высокого давления: $n\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-)_n$).

С помощью различных катализаторов полимеризация может протекать или при атмосферном давлении (полиэтилен низкого давления), или при давлении до 10 МПа (полиэтилен среднего давления).

Полиэтилен высокого давления обладает меньшей молекулярной массой (10000-45000) и меньшей плотностью, чем полиэтилен низкого давления (70000-400000). Для контакта с пищевыми продуктами допускается только

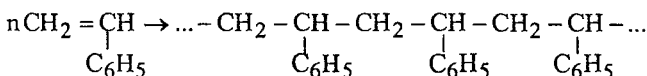
полиэтилен высокого давления, поскольку полиэтилен низкого давления может содержать остатки катализаторов, вредных для здоровья человека.

Полипропилен – полимер пропилена – следующего за этиленом гомолога непредельных этиленовых углеводородов:



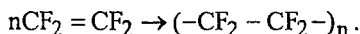
По внешнему виду пропилен – каучукоподобная масса, более или менее твердая и упругая. Используется для электроизоляции, для изготовления защитных пленок, труб, шлангов, шестерен, деталей приборов, а также высокопрочного химически стойкого волокна (для производства канатов, рыболовных сетей и др.) Пленки из полипропилена прозрачнее и прочнее полиэтиленовых.

Полистирол образуется при полимеризации стирола:



Может быть получен в виде прозрачной стеклообразной массы, применяется как органическое стекло для изготовления промышленных товаров (пуговиц, гребней и т.п.), в качестве электроизолятора. Из полистирола изготавливают пенопласты – легковесные пористые пластмассы, состоящие из замкнутых ячеек, наполненных воздухом или каким-либо газом.

Политетрафторэтилен – полимер тетрафторэтилена:

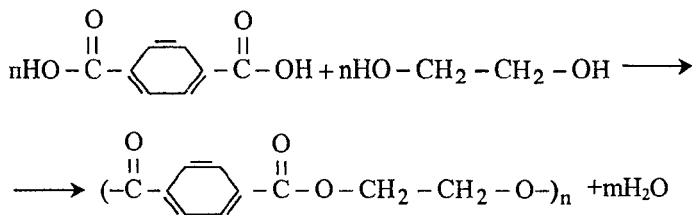


Политетрафторэтилен выпускается в виде пластмассы, называемой **тефлоном**, или фторпластом. Весьма стоек по отношению к щелочам, концентрированным кислотам и к другим реагентам, превосходя по химической стойкости золото и платину. Не горюч, обладает хорошими диэлектрическими свойствами, высокими тепло- и морозостойкостью. Применяется в химическом машиностроении, оптоэлектронике, а также для изготовления подшипников, работающих в присутствии агрессивных сред.

Продуктом полимеризации являются также **каучуки** – эластичные материалы, из которых специальной обработкой получают резину. В технике из каучуков изготавливают шины для наземного транспорта и самолетов; каучуки применяют для электроизоляции, а также для производства медицинских приборов.

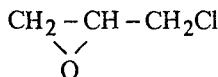
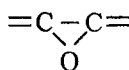
Конденсационные смолы – полимеры, получаемые реакцией поликонденсации (например, рассмотренное ранее образование фенолоформальдегидных смол).

Полиэфирные смолы. Пример такой смолы – продукт поликонденсации двухосновной ароматической терефталевой кислоты с двухатомным спиртом этиленгликолем:



Из этого полимера выпускают синтетическое волокно – лавсан.

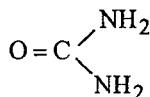
Эпоксидные смолы. Образуются при сочетании компонентов, содержащих эпокси-группу, например, эпихлорин:



с фенолами, спиртами и др.

Эпоксидные смолы легко отверждаются при стандартных условиях под действием отвердителей – аминов, ангидридов и др., образуя пространственную структуру. Они обладают высокой прочностью, стойкостью к действию химических реагентов, хорошими диэлектрическими показателями.

Мочевиноформальдегидные смолы – продукт поликонденсации водно-



го раствора мочевины

с формальдегидом $\text{CH}_2=\text{O}$ в присутствии кислых или щелочных катализаторов.

Пластмассы, получаемые на основе мочевино- и меламиноформальдегидных смол носят название **аминопластов**.

Полиамидные смолы – синтетические аналоги белков. В их цепях имеются такие же, как в белках, многократно повторяющиеся амидные CONH -группы. В цепях молекул белков они разделены звеном из одного C -атома, а в синтетических полиамидах – цепочкой из четырех и более C -атомов. Из полиамидных смол получают синтетические волокна – капрон и нейлон.

5) Пластмассы

В настоящее время из **термопластических полимеров** в различных областях энергетической техники в качестве конструкционных и электротехнических материалов наиболее широко применяются полиметилакрилат (ор-

ганическое стекло), полистирол, полиэтилен, винипласт (непластифицированный поливинилхлорид), полиизобутилен, капрон, фторпласт-4 (политетрафторэтилен); из **терморепактивных** – фенопласты, получаемые на основе мочевиноформальдегидной смолы; полиэфирные, эпоксидные и кремний-органические полимеры

В энергетике в качестве конструкционных материалов используются как сами полимеры, так и изготовленные на их основе **пластмассы**. В состав пластмасс, кроме полимера (30-60%), входят наполнитель (70-40%) и в небольшом количестве стабилизаторы (1-2%), пластификаторы (1-2%), придающие мягкость и эластичность жестким полимерам, порообразователи и другие добавки.

Наполнители вводят в основном для улучшения механических свойств и снижения стоимости пластмасс. В зависимости от характера наполнителя различают слоистые и волокнистые пластмассы. Наполнители волокнистых пластмасс – стекловолокно, хлопковые очесы, древесная крошка, асбест и др.

В качестве наполнителей в слоистых пластмассах, к которым относятся текстолит, стеклотекстолит, гетинакс (фенолоформальдегидные пластмассы), используют хлопчатобумажную ткань, стеклоткань и бумагу.

Для окраски в пластмассы вводят краситель. Возможны также добавки веществ, сообщающих изделиям особые свойства, – гидрофобность (водостойкость), стойкость к действию микроорганизмов, плесени и т.д.

При производстве пенопластов на основе полистирола, поливинилхлорида и др. в пластмассу вводят порофоры – вещества, способные разлагаться при 100-150° С с выделением большого количества CO₂ или N₂. В результате получается чрезвычайно пористый, легкий, термо- и звукоизоляционный материал.

Пластмассы характеризуются способностью при нагревании принимать под давлением любую форму, которая сохраняется после снятия давления и охлаждения.

6) Синтетические волокна

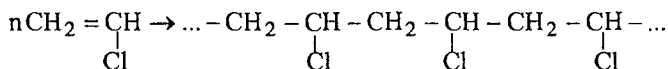
Все текстильные волокна, применяемые для производства различных видов пряжи, подразделяются на **натуральные** и **химические**.

Натуральные – волокна, образующиеся в растениях (хлопковое, льняное и др. волокна, состоящие из целлюлозы) или из выделений живых организмов (шерсть, шелковые нити, выделяемые тутовым шелкопрядом, – состоящие из белков).

Химические – все волокна, производимые искусственным путем. Их подразделяют на **искусственные**, получаемые при химической переработке природных веществ (главным образом, целлюлозы), и **синтетические**, изготавливаемые из специально синтезируемых химических материалов (главным образом, синтетических высокополимеров).

К **искусственным** относятся волокна вискозного, ацетатного и медно-аммиачного шелка. Примерами **синтетических** волокон могут служить волокна из полимеризационных (хлорин, нитрон) или поликонденсационных (лавсан, капрон, энант, анид) смол.

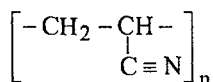
Хлорин – химически стойкое синтетическое волокно – получают из **перхлорвиниловой** смолы, являющейся продуктом хлорирования поливинилхлорида (полихлорвинила). В свою очередь поливинилхлорид получают полимеризацией винилхлорида:



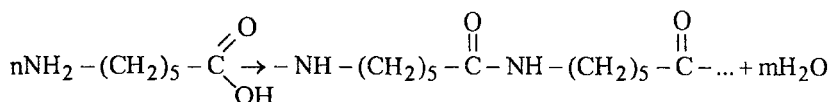
Поливинилхлорид – эластичная масса, очень стойкая к действию кислот и щелочей. Широко используется для футеровки труб и сосудов в химической промышленности. Применяется для изоляции электрических проводов, изготовления искусственной кожи, линолеума, непромокаемых плащей.

Нитрон (орлон) – синтетическое волокно, получаемое из полиакрилонитрила, идет на производство трикотажа и тканей (костюмных и технических).

Полиакрилонитрил – продукт полимеризации нитрила акриловой кислоты $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$ (в акриловой кислоте $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ карбоксильная группа – COOH заменена на группу $-\text{C} \equiv \text{N}$):

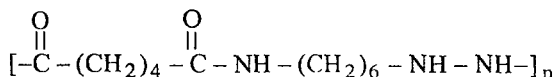


Капрон – поликонденсат аминокaproновой кислоты:



Энант – поликонденсат аминокaproновой кислоты, содержащей цепь из 7 атомов углерода (у аминокaproновой кислоты 6 атомов).

Анид (найлон или перлон) получается поликонденсацией двухосновной адипиновой кислоты $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ и гексаметилендиамина $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$. Цепь анида имеет следующий вид:



7) Пленочные материалы и клеи на основе полимеров

Одной из важнейших особенностей полимеров является способность их к пленкообразованию, причем пленки отличаются высокой анизотропией свойств. Производство синтетических лаков и клеев, основанное на растворимости полимеров в органических растворителях, связано с образованием (при высыхании пленки) блестящего эластичного покрытия (лаки) или прочного шва (клеи). Эти превращения происходят либо только в результате испарения растворителя, либо могут быть связаны с преобразованием линейной структуры макромолекулы в трехмерную вследствие нагревания, под действием света, кислорода воздуха, а также в присутствии катализатора. Выбор синтетических смол для покрытия и склеивания различных материалов определяется рядом свойств полимера: адгезией (прилипаемостью к покрываемому или склеиваемому материалам), эластичностью, механической прочностью, нерастворимостью, термостойкостью и т.д.

В радиоэлектронной технике широко используются электротехнические лаки из-за их электроизоляционных свойств, например, полистирольные лаки (растворитель – бензол) при производстве высокочастотной аппаратуры.

Поливинилхлоридные лаки хорошо защищают изоляцию в атмосфере, содержащей пары кислот и других агрессивных веществ.

Эскапоновые лаки, представляющие собой растворы синтетических каучуков в органических растворителях, обладают хорошей адгезией к металлам.

Высокими диэлектрическими свойствами и стойкостью к нагреву до 400° С обладают кремнийорганические лаки – растворы полиорганосилоксановых смол в толуоле.

Клеи – это растворы, дисперсии или расплавы преимущественно высокомолекулярных веществ, применяемые для склеивания (соединения) различных материалов. Клеи подразделяются на *природные* (казеиновые, альбуминовые, декстриновые, асфальтовые, битумные и др.) и *синтетические* (термореактивные, термопластичные и клеи на основе эластомеров).

Термореактивные клеи содержат в своем составе полимеры, необратимо отверждающиеся при нагревании или в присутствии специальных отвердителей. К этой группе относятся клеи на основе фенолоформальдегидных полимеров, модифицированных поливинилацетатами (клеи БФ-2, БФ-4, ВС-350, ридакс-Е), каучуками (клеи ВК-3, ВК-4, ВК-32-200 и др.) или другими полимерами. Такие клеи образуют водостойкие клеевые соединения, обладающие высокой механической прочностью. Применяются для склеивания металлов и неметаллов (в том числе силовых конструкций) при комнатной температуре или при небольшом нагревании (50-60° С). Отвердителями для этих клеев служат в основном вещества кислотного характера типа сульфонафтенных кислот.

Клеи типа БФ чаще всего применяются в виде растворов в органическом растворителе. Клеи типа ВК-3 изготавливаются в виде двух растворов, смешиваемых на месте применения: раствор феноло-формальдегидной смеси в органическом растворителе и раствор резиновой смеси.

Термопластичные клеи содержат высокомолекулярные соединения типа полиамидов, полиакрилатов, эфиров целлюлозы и др. Такие клеи могут размягчаться при нагревании и вновь отверждаться при охлаждении. Обладают меньшей прочностью и жесткостью, чем терморезистивные клеи. Применяются для склеивания деталей из термопластичных материалов при комнатной температуре или при нагревании.

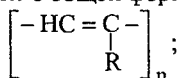
К термопластичным клеям относятся полиизобутиленовые клеи, применяемые для изготовления липких лент. Такие клеи чувствительны к давлению. Пленка полиизобутиленового клея обладает удовлетворительной адгезией к разнородным поверхностям и достаточной когезией, чтобы намазанные этим клеем ленты можно было сматывать в рулон без отделения клеящего слоя.

Эластомерные клеи – это преимущественно растворы каучуков или резиновых смесей в органических растворителях. Отличаются высокой эластичностью. Применяются для склеивания резиновых изделий между собой или резины с другими материалами.

Необходимо отметить, что в настоящее время созданы клеи на основе почти всех видов полимерных материалов.

8) Применение полимеров в электротехнике и радиоэлектронике

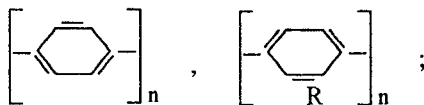
К числу веществ с полупроводниковыми свойствами можно отнести ряд органических соединений с сопряженными связями*, которые называются **органическими полупроводниками**. Чередование одинарных и кратных связей приводит к некоторой делокализации электронов, образующих соседние π -связи. Электроны могут перемещаться вдоль молекулярной цепи в пределах сопряжения связей. При сообщении энергетического импульса такому веществу делокализованные электроны перескакивают с одного сопряженного участка молекулы на другой, обеспечивая электронную проводимость по аналогии с n -полупроводником. Примеры органических полупроводников: **поливинилен** с общей формулой



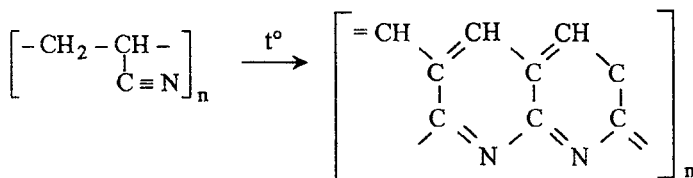
полиацетилен $[-\text{CH}=\text{CH}-]_n$;

полифенил и его производные:

* В молекуле две двойные связи, разделенные одной простой связью ($>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$), называются **сопряженными**. В этих молекулах электроны π -связей очень подвижны, и смещение их происходит по всей системе простых и двойных связей.



продукты термической или радиационно-термической обработки полимеров, в результате которой образуются структуры с сопряженными связями, например, продукт термической обработки **полиакрилонитрила**:



Диэлектрики – вещества, плохо проводящие электрический ток: удельное сопротивление органических диэлектриков $\rho \sim 10^{11} \div 10^{18}$ Ом·см. В электротехнике в качестве диэлектриков наиболее широко используют полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен, поливинилхлорид и фенолоформальдегидные смолы. Диэлектрические свойства полиэтилена и полистирола высокие, оба они устойчивы в химически агрессивных средах. Преимущества полиэтилена в том, что он обладает гибкостью и эластичностью, особенно при относительно невысокой его молекулярной массе (18000–35000), в то время как полистирол хрупок. Из полистирола и полиэтилена изготавливают детали радиотехнической аппаратуры и изоляцию кабелей. Многие ответственные изделия электро- и радиотехнической промышленности производят из политетрафторэтилена, обладающего исключительно высокими диэлектрическими свойствами, термостойкостью и химической инертностью.

Поливинилхлорид используется для изоляции защитных оболочек кабельных изделий, проводов, для изготовления трубок, листов, лент и т.п. Диэлектрические свойства поливинилхлорида уступают полиэтилену и полистиролу, однако он обладает, помимо инертности по отношению к кислотам и щелочам, такими ценными качествами, как водостойкость, газонепроницаемость, невоспламеняемость и т.п.

Полимеры, предназначенные для использования в качестве диэлектриков, должны быть подвергнуты тщательной очистке от следов катализаторов, эмульгаторов, растворителей и т.д., поскольку ионы, образующиеся при распаде молекул полярных примесей (под действием электрического тока, «старения» диэлектриков и др.) вызывают появление токов сквозной проводимости (токов утечки). Особенно сильно ухудшают диэлектрические свойства полимеров соединения с малым размером молекул (вода, спирты, сложные эфиры, ацетон, низкомолекулярные конденсационные полимеры – димеры, тримеры и т.п.) Существенным недостатком органических диэлектриков является их относительно низкая термостойкость.

Рекомендуемая литература

1. Харин А.Н. и др. «Курс химии», М. «Высшая школа», 1984.
2. Глинка Н.Л. Общая химия, Л. «Химия», 1988.
3. «Курс общей химии» под ред. Н.В. Коровина, М. «Высшая школа», 1981 и 1990.
4. Киреев В.А. Краткий курс физ. химии, М. «Химия», 1979.
5. Ормонт Б.Ф. «Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников», М. «Высшая школа», 1982.
6. Учебные пособия, изданные в ГЭТУ-ЛЭТИ, авторы Лебедев О.А. и др.
 - Элементы теории твердого состояния, 1995.
 - Химическая связь, 1996.
 - Основы химической термодинамики, 1995.
 - Основы химической кинетики, 1997.
 - Основы электрохимии, 1996.
 - Коррозия металлов и борьба с ней, 1994.
 - Высокомолекулярные соединения, 1997.
 - Растворы, 1998.
 - Химические источники тока, 2002.
7. Е.Ф. Иванов и др. Химическая идентификация веществ, 2002, изд. ГЭТУ-ЛЭТИ.
8. Е.В. Кузнецов и др. «Введение в физико-химический анализ», 1998, изд. ГЭТУ-ЛЭТИ.
9. Столярова В.Л., Лебедев О.А. Электролиз: теоретические основы и практические приложения, 2003, изд. ГЭТУ-ЛЭТИ.
10. Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Лебедев О.А. Поверхностные явления, 2004, изд. ГЭТУ-ЛЭТИ.
11. Байдакова О.Л., Дмитриева И.В. Комплексные соединения, 2005, изд. ГЭТУ-ЛЭТИ.

Оглавление

Введение.....	2
I. Периодический закон в свете учения о строении атома.....	4
1) Квантовые числа, s-, p-, d-, f-состояния электронов. Принцип Паули. Строение электронных оболочек атомов...	4
2) Понятие о волновых свойствах электрона.....	6
3) Энергия ионизации атомов.....	7
4) Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева.....	7
5) Строение электронных оболочек атомов. Правила В.М. Клечковского	9
6) Энергия сродства атомов к электрону. Электроотрицательность.....	11
II. Химическая связь. Межмолекулярное взаимодействие.....	11
1) Общие сведения о химической связи.....	11
2) Ионная связь.....	12
3) Ковалентная (гомеополярная) связь.....	13
3.1) Метод валентных связей (ВС).....	13
3.1.1) Энергия связи.....	14
3.1.2) Направленность ковалентных связей.....	15
3.1.3) Сигма (σ) и пи (π)-связи.....	18
3.1.4) Полярность молекул и их дипольный момент.....	19
3.1.5) Водородная связь.....	20
3.2) Метод молекулярных орбиталей (МО).....	21
4) Донорно-акцепторная связь и комплексные соединения.....	22
5) Межмолекулярное взаимодействие.....	26
III. Элементы теории твердого состояния.....	28
1) Характеристика агрегатных состояний вещества.....	28
2) Кристаллическое, стеклообразное и аморфное состояния вещества.....	29
3) Классификация кристаллов.....	31
3.1) Элементы и операции симметрии. Классы кристаллов.....	31
3.2) Пространственные и кристаллические решетки. Сингонии..	33
4) Сложные пространственные решетки. Основные типы кубических и гексагональных решеток.....	34
5) Плотность упаковки частиц в кристаллах.....	36
6) Типы кристаллических решеток по видам связи.....	37
6.1) Ионные (гетерополярные) решетки.....	37
6.2) Атомные (ковалентные) решетки.....	38
6.3) Металлическая связь и металлические решетки.....	39
6.4) Молекулярные решетки.....	40
7) Основные типы кубических структур.....	40
8) Полиморфизм, аллотропия, энантиоморфизм, изоморфизм..	42

9)	Реальные кристаллы.....	42
9.1)	Точечные дефекты структуры.....	43
9.2)	Протяженные дефекты.....	44
10)	Современное содержание стехиометрических законов химии и особенности их применения в кристаллах.....	45
IV.	Основы химической термодинамики.....	46
1)	Некоторые основные понятия и величины.....	46
2)	Функции состояния.....	47
3)	Процессы (теплота и работа).....	48
4)	Первое начало (первый закон) термодинамики.....	50
5)	Понятие о теплоемкости.....	51
6)	Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики. Термохимические расчеты. Первое и второе следствия из закона Гесса.....	52
7)	Зависимость теплового эффекта процесса от температуры (закон Кирхгоффа).....	54
8)	Второе начало (второй закон) термодинамики.....	55
9)	Понятие энтропии.....	57
10)	Термодинамические потенциалы.....	61
11)	Константы равновесия.....	64
12)	Изотерма химической реакции.....	66
13)	Изобара и изохора химической реакции (зависимость константы равновесия от температуры).....	67
14)	Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.....	68
15)	Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка.....	69
16)	Методы экспериментального определения и методы расчета термодинамических функций и констант равновесия.....	71
V.	Основы химической кинетики.....	73
1)	Скорость гомогенных реакций.....	74
1.1)	Закон действующих масс (з.д.м.).....	74
1.2)	Молекулярность и порядок реакции.....	75
1.3)	Интегрирование дифференциальных кинетических уравнений.....	76
1.4)	Классификация реакций по степени сложности.....	77
1.5)	Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации.....	79
1.6)	Принцип А. Ле-Шателье (принцип подвижного равновесия).....	82
2)	Скорость гетерогенных реакций.....	83
2.1)	Скорость растворения твердого тела в жидкости.....	86
3)	Гомогенный и гетерогенный катализ.....	87
VI.	Растворы.....	90

1)	Способы выражения концентрации растворов.....	91
2)	Физические и химические процессы при растворении.....	92
3)	Растворимость твердых веществ в жидкостях, жидкостей в жидкостях и газов в жидкостях.....	93
3.1)	Растворимость твердых веществ в жидкостях.....	93
3.2)	Растворимость жидкостей в жидкостях.....	94
3.3)	Растворимость газов в жидкостях. Закон В. Генри. Закон Д. Дальтона	95
3.4)	Закон распределения и коэффициент распределения.....	96
4)	Законы Ф.-М. Рауля. Эбулиоскопия и криоскопия.....	97
5)	Растворы электролитов.....	99
5.1)	Электролитическая диссоциация.....	99
5.2)	Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации и константа диссоциации. Закон разведения Оствальда.....	100
5.3)	Состояние сильных электролитов в растворе.....	103
5.4)	Произведение растворимости.....	105
6)	Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель.....	106
6.1)	Понятие об индикаторах.....	107
7)	Гидролиз солей. Константа и степень гидролиза.....	109
VII.	Физико-химический анализ.....	111
1)	Составные части системы и компоненты. Правило фаз.....	112
2)	Диаграмма состояния однокомпонентной системы.....	113
3)	Термографический анализ. Кривые нагревания и охлаждения.....	114
4)	Диаграммы плавкости бинарных систем.....	115
4.1)	Диаграмма плавкости системы с эвтектикой.....	116
4.2)	Диаграмма плавкости системы с неограниченными твердыми растворами.....	118
4.3)	Диаграммы плавкости систем с ограниченными твердыми растворами – с эвтектикой и с перитектикой	120
4.4)	Диаграмма плавкости системы с устойчивым химическим соединением (с дистектикой).....	122
4.5)	Диаграмма плавкости системы с неустойчивым химическим соединением (со «скрытым» максимумом).....	123
4.6)	Дальтонида и бертоллиды. Фазы постоянного и переменного состава.....	125
5)	Диаграммы плавкости тройных систем.....	127
VIII.	Основы электрохимии.....	129
1)	Электродные потенциалы. Возникновение скачка потенциала на поверхности раздела «металл-раствор». Равновесный потенциал.....	129
2)	Теория гальванического элемента.....	131
2.1)	Медно-цинковый элемент Якоби-Даниэля.....	131

2.2)	Термодинамика гальванического элемента.....	133
3)	Водородный электрод. Понятия о стандартных потенциалах. Ряд напряжений.....	135
4)	Типы электродов и цепей.....	137
4.1)	Окислительно-восстановительные электроды и цепи.....	139
5)	Электролиз.....	140
5.1)	Общие положения.....	141
5.2)	Последовательность разряда ионов в водных растворах.....	141
5.3)	Количественные законы электролиза (законы М. Фарадея). Удельный расход электроэнергии.....	144
5.4)	Поляризация. Напряжение разложения и перенапряжение.....	145
5.5)	Практические приложения электролиза.....	148
6)	Химические источники тока (ХИТ).....	149
6.1)	Общие положения.....	149
6.2)	Первичные ХИТ – гальванические элементы.....	150
6.3)	Вторичные ХИТ – аккумуляторы.....	151
6.4)	Топливные элементы.....	156
IX.	Коррозия металлов и методы борьбы с ней.....	160
1)	Классификация процессов коррозии.....	160
2)	Химическая коррозия (газовая и жидкостная).....	161
3)	Гальванокоррозия (микро- и макро-).....	163
4)	Электрокоррозия.....	167
5)	Атмосферная и почвенная коррозия.....	168
6)	Методы борьбы с коррозией.....	169
X.	Поверхностные явления.....	172
1)	Адгезия, когезия, сорбция: адсорбция и абсорбция. Физическая адсорбция. Хемосорбция. Величина адсорбции.....	172
2)	Механизм адсорбции.....	173
3)	Термодинамика поверхностных явлений.....	174
3.1)	Поверхностное натяжение твердых тел. Принцип Гиббса-Кюри.....	175
3.2)	Поверхностное натяжение растворов.....	175
4)	Изотерма адсорбции Лэнгмюра, эмпирическое уравнение Фрейндлиха.....	176
5)	Практическое использование адсорбции. Хроматография.....	179
XI.	Химическая идентификация веществ.....	182
1)	Идентификация веществ, аналитический сигнал, аналитические реакции, реагенты.....	182
2)	Качественный химический анализ.....	184
2.1)	Задачи и методы качественного химического полу- микроанализа.....	184
2.2)	Разделение катионов на аналитические группы. Анализ катионов I и II аналитических групп.....	185
3)	Количественный анализ.....	190

3.1)	Титриметрические методы.....	191
3.1.1)	Кислотно-основное титрование	192
3.1.2)	Окислительно-восстановительное титрование	194
3.2)	Гравиметрический метод	195
3.3)	Оптические методы анализа	196
3.4)	Электрохимические методы анализа	199
3.4.1)	Потенциометрический метод	199
3.4.2)	Полярографический метод	200
XII.	Методы глубокой очистки веществ	201
1)	Общая характеристика степени очистки вещества	201
2)	Вакуумная возгонка (сублимация и дистилляция).....	202
3)	Дуговая плавка с расходуемым электродом.....	204
4)	Электронно-лучевая плавка.....	205
5)	Разложение летучих соединений на нагретой поверхности (газотранспортные реакции).....	206
6)	Направленная кристаллизация и зонная плавка.....	208
6.1)	Общие положения	208
6.2)	Направленная кристаллизация.....	210
6.3)	Зонная кристаллизация (зонная плавка).....	211
7)	Выращивание монокристаллов	212
8)	Получение воды высокой степени чистоты	213
9)	Хранение и методы обращения с высоко-чистыми веществами	215
10)	Глубокая очистка газов.....	216
10.1)	Краткая характеристика методов очистки газов.....	216
10.2)	Способы получения и очистки водорода, кислорода, азота и аргона	219
10.2.1)	Водород.....	219
10.2.2)	Кислород.....	220
10.2.3)	Азот.....	221
10.2.4)	Аргон.....	222
XIII.	Высокомолекулярные соединения.....	223
1)	Общие сведения о полимерах и их классификация	223
2)	Способы получения высокомолекулярных соединений.....	228
3)	Деструкция полимеров. Реакции «сшивания».....	234
4)	Полимеризационные и конденсационные смолы	236
5)	Пластмассы.....	238
6)	Синтетическое волокно.....	239
7)	Пленочные материалы и клеи на основе полимеров.....	241
8)	Применение полимеров в электротехнике и радиоэлектронике.....	242
	Рекомендуемая литература.....	244

Подписано в печать 26.03.07. Формат 60*84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 15,6.
Тираж 300 экз. Заказ 8.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5