

Министерство образования Республики Беларусь

**Учреждение образования**

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

**Кафедра Электронной техники и технологии**

**И.В. БОДНАРЬ, И.В. БЫЧЕК, А.П. МОЛОЧКО, А.А. ПОЗНЯК,  
Н.П. СОЛОВЕЙ, Л.В. ЯСЮКЕВИЧ**

# **ХИМИЯ**

Л Е К Ц И И

МИНСК 2021

Примечание.

Допускается изменение последовательности изложения отдельных разделов курса лекций и их объёма в соответствии с рабочими программами специальностей, количеством часов, отведённых на изучение дисциплины и уровнем подготовки слушателей.

И.В. Боднарь, И.В. Бычек,  
© А.П. Молочко, А.А. Позняк, 2021  
Н.П. Соловей, Л.В. Ясюкевич

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
<b>1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ В СВЕТЕ СОВРЕМЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ. ЗАКОНЫ СТЕХИОМЕТРИИ.....</b>	<b>8</b>
<b>1.1. Законы стехиометрии .....</b>	<b>8</b>
1.1.1. Закон сохранения массы и энергии .....	9
1.1.2. Закон постоянства состава .....	9
1.1.3. Закон кратных отношений.....	10
1.1.4. Закон эквивалентов.....	11
1.1.5. Закон объемных отношений.....	14
1.1.6. Закон Авогадро.....	14
<b>2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА .....</b>	<b>15</b>
2.1. Двойственная природа элементарных частиц.....	15
2.2. Принцип неопределенности Гейзенберга. Волновая функция электрона .....	17
2.3. Квантовые числа .....	18
2.4. Многоэлектронные атомы. Принцип Паули, правило Хунда, правила Клечковского .....	21
2.5. Периодический закон и таблица Менделеева. Электронная структура атомов.....	23
2.6. Периодичность свойств элементов.....	26
2.6.2. Значение периодического закона .....	30
<b>3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ЕЕ РАЗНОВИДНОСТИ .....</b>	<b>31</b>
3.1. Основные характеристики химической связи .....	31
3.2. Квантово-механическое объяснение ковалентной связи .....	32
3.2.1. Метод валентных связей .....	32
3.2.2. Метод молекулярных орбиталей.....	35
3.2.3. Донорно-акцепторная связь.....	39
3.3. Основные свойства ковалентной связи .....	40
3.4. Ионная связь.....	46
3.5. Водородная связь.....	47
3.6. Металлическая связь .....	48
3.7. Межмолекулярное взаимодействие.....	49
<b>4. ЭНЕРГЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, НАПРАВЛЕННОСТЬ ИХ ПРОТЕКАНИЯ .....</b>	<b>51</b>
4.1. Предмет химической термодинамики. Основные определения и понятия.....	51
4.2. Внутренняя энергия, энтальпия, работа. Первый закон термодинамики .....	52
4.3. Тепловые эффекты физико-химических процессов. Термохимические законы .....	55
4.4. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа .....	57
4.5. Работа идеального газа .....	59
4.6. Второй закон термодинамики. Энтропия .....	60
4.7. Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца .....	64
4.8. Третий закон термодинамики. Абсолютное значение энтропии .....	67
4.9. Характеристические (термодинамические) функции .....	68
4.9.1. Изохорно-изотермический потенциал или свободная энергия Гельмгольца (F).....	68

4.9.2. Внутренняя энергия системы (U) .....	70
4.9.3. Энтальпия системы (H) .....	71
4.9.4. Изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса (G)....	72
4.9.5. Уравнение Гиббса-Гельмгольца (объединенные первое и второе начала термодинамики) .....	75
<b>4.10. Химический потенциал.....</b>	<b>77</b>
<b>4.11. Термодинамика химического равновесия .....</b>	<b>83</b>
4.11.1. Уравнение изотермы химической реакции .....	85
4.11.2. Уравнения изобары химической реакции .....	88
4.11.3. Уравнение изохоры химической реакции .....	89
4.11.4. Зависимость константы химического равновесия от давления .....	90
<b>5. КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.</b>	
<b>ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ .....</b>	<b>92</b>
5.1. Скорость физико-химических процессов.....	92
5.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ .....	93
5.3. Зависимость скорости реакции от температуры .....	94
5.4. Зависимость скорости реакции от катализатора .....	97
5.5. Равновесие в физико-химических процессах. Принцип Ле Шателье.....	97
<b>6. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ .....</b>	<b>101</b>
6.1. Общая характеристика растворов электролитов. Способы выражения концентрации .....	101
6.2. Электролитическая диссоциация .....	102
6.3. Сильные и слабые электролиты .....	104
6.4. Ионное произведение воды. Водородный показатель .....	107
6.5. Гетерогенные равновесия. Произведение растворимости. ....	108
6.6. Обменные реакции в растворах электролитов. Гидролиз солей .....	109
6.7. Окислительно-восстановительные реакции .....	113
6.7.1. Степень окисления.....	113
6.7.2. Общие понятия об окислительно-восстановительных реакциях .....	114
6.7.3. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций .....	115
6.7.3.1. Метод электронного баланса.....	115
6.7.3.2. Электронно-ионный метод.....	116
6.7.4. Классификация реакций окисления-восстановления.....	119
<b>6.8. Комплексные соединения .....</b>	<b>119</b>
6.8.1. Определение комплексных соединений .....	119
6.8.2. Координационная теория А. Вернера.....	120
6.8.3. Номенклатура комплексных соединений.....	121
6.8.4. Химическая связь в комплексных соединениях.....	122
6.8.5. Изомерия комплексных соединений.....	124
6.8.5.1. Геометрическая изомерия .....	124
6.8.5.2. Оптическая (зеркальная) изомерия .....	124
6.8.5.3. Гидратная (сольватная) изомерия .....	124
6.8.5.4. Ионизационная изомерия .....	125
6.8.5.5. Координационная изомерия.....	125
6.8.6. Устойчивость комплексных соединений .....	125
6.8.7. Применение и роль комплексных соединений .....	127
<b>7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ .....</b>	<b>128</b>
<b>7.1. Кинетика и термодинамика электрохимических процессов.....</b>	<b>128</b>
7.1.1. Электродные процессы и потенциалы. Классификация электродов .....	128
7.1.2. Гальванические элементы.....	134
7.1.3. Кинетика процессов электролиза. Законы электролиза.....	138
7.1.3.2. Катодные процессы.....	142
7.1.3.3. Анодные процессы .....	143
7.1.4. Применение электрохимических процессов в технике.....	144

7.1.4.1. Химические источники тока .....	144
7.1.4.2. Применение электролиза в технике .....	149
7.1.4.3. Электрохимические преобразователи информации .....	150
<b>7.2. Кинетика и термодинамика процессов электрохимической коррозии</b>	<b>151</b>
7.2.1. Разновидности электрохимической коррозии и скорость её протекания ..	151
7.2.2. Методы защиты от коррозии .....	153
<b>8. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ</b>	<b>156</b>
8.1. Поверхностные явления. Адсорбция .....	156
8.2. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение .....	159
8.3. Практическое применение адсорбции .....	160
<b>9. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ</b>	<b>162</b>
9.1. Основные понятия и определения. Условия термодинамического равновесия в гетерогенных системах .....	162
9.2. Основной закон фазового равновесия. Правило фаз Гиббса .....	163
9.3. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для фазовых переходов 1-го рода	164
9.4. Закон распределения Нернста-Шилова .....	168
9.5. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Диаграммы состояния .....	171
9.6. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Диаграммы состояния бинарных систем .....	173
9.6.1. Физико-химический и термический анализ .....	173
9.6.2. Диаграмма состояния системы с простой эвтектикой .....	178
9.6.3. Диаграммы состояния системы с химическим соединением .....	180
9.6.3.1. Соединение с конгруэнтной точкой плавления .....	180
9.6.3.2. Соединение с инконгруэнтной точкой плавления .....	181
9.6.4. Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии .....	183
9.6.5. Диаграммы состояния системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии .....	185
9.6.6. Диаграммы состояния систем с дальтонидными и бертоллидными фазами	187
9.6.7. Диаграммы состояния полупроводниковых систем, особенности их построения .....	188
<b>10. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЁРДЫХ ТЕЛ</b>	<b>192</b>
10.1. Агрегатное состояние веществ .....	192
10.2. Конденсированное состояние .....	193
10.3. Химическая связь в твердых телах .....	194
<b>11. ХИМИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ</b>	<b>198</b>
<b>11.1. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ</b>	<b>198</b>
11.1.1. Металлы и их общая характеристика .....	198
11.1.2. Основные способы получения металлов .....	199
11.1.3. Особенности химической связи и структуры металлов. Общие физические свойства .....	200
11.1.4. Общие химические свойства металлов .....	201
11.1.5. Применение металлов и сплавов в конструкционной технике .....	204
<b>11.2. ХИМИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ</b>	<b>205</b>
11.2.1. Элементарные и сложные полупроводники. Особенности химической связи и структуры .....	205
11.2.2. Физические и химические свойства элементарных полупроводников ..	208
11.2.3. Химическое травление полупроводников .....	213
<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	<b>219</b>
1. Основная литература .....	219
2. Учебно-методические пособия .....	219

## ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

**Сокращение    Расшифровка**

<a href="#">АО</a>	атомная орбиталь (то же мн. ч.)
<a href="#">В.З.</a>	валентная зона
<a href="#">ВС</a>	валентная связь (то же мн. ч.)
<a href="#">ВТ</a>	вычислительная техника
<a href="#">ЗДМ</a>	закон действующих масс
<a href="#">з.з.</a>	запрещённая зона
<a href="#">з.п.</a>	зона проводимости
<a href="#">КБЭ</a>	конденсат Бозе-Эйнштейна
<a href="#">КПД</a>	коэффициент полезного действия
<a href="#">ЛКАО</a>	линейная комбинация атомных орбиталей
<a href="#">МО</a>	молекулярная орбиталь (то же мн. ч.)
<a href="#">МЭ</a>	многоэлектронный
<a href="#">ОВР</a>	окислительно-восстановительная реакция (то же мн. ч.)
<a href="#">ОЭО</a>	относительная электроотрицательность
<a href="#">ПР</a>	произведение растворимости
<a href="#">Р</a>	растворимость
<a href="#">РЭС</a>	радиоэлектронные средства
<a href="#">СОЦ</a>	скорость образования (кристаллических) центров
<a href="#">СРК</a>	(линейная) скорость роста кристаллов
<a href="#">ТКП</a>	теория кристаллического поля
<a href="#">ХИТ</a>	химический источник тока (то же мн. ч.)
<a href="#">ш.з.з.</a>	ширина запрещённой зоны
<a href="#">ЭВС</a>	электронно-вычислительные системы
<a href="#">ЭДС</a>	электродвижущая сила
<a href="#">ЭО</a>	электроотрицательность
<a href="#">ЭХГТ</a>	электрохимический генератор тока (то же мн. ч.)

## ВВЕДЕНИЕ

### *Роль химии в развитии современной техники*

Химия — наука о веществах и их превращениях, сопровождающихся изменением их физических и химических свойств. Она является одной из фундаментальных естественных наук, знание которой необходимо для плодотворной творческой деятельности современного специалиста любой специальности.

В практической жизни человека химия играет исключительно важную роль. Нет ни одной отрасли производства, не связанной с применением химии. Особенно велика ее роль в развитии микроэлектроники, электро- и радиотехники, автоматики и телемеханики, вычислительной техники, космической техники, систем связи, технологии производства радиоэлектронных и электронно-вычислительных систем. Интересы этих отраслей требуют от химической науки новых конструкционных материалов, высококачественных диэлектриков, прецизионных сплавов, сверхтвердых, сверхчистых, сверхпроводящих материалов с комплексом определенных порой уникальных физико-химических и электрофизических свойств, которыми не обладают природные вещества.

Для современного развития РЭС и ВТ характерна непрерывная смена поколений РЭС и ЭВС, которая требует совершенствования существующих и создания принципиально новых технологических методов, более совершенных устройств, в основе которых лежат физико-химические процессы и закономерности, трудности выявления которых, наряду с другими, связаны с недостаточным уровнем знаний о степени их влияния на качество выпускаемых приборов. В то же время стабильность характеристик приборов и их качество зависят не только от правильного выбора материалов и их термодинамической совместимости, но от характера взаимодействия их с окружающей средой, природы физико-химических явлений и процессов протекающих на их поверхности.

Для решения указанных выше проблем современный инженер должен обладать фундаментальными знаниями в области химии, позволяющими ему самостоятельно ориентироваться и разбираться в специальных вопросах, а также, используя новейшие достижения в области смежных наук, грамотно ставить перед другими специалистами определенные технические задачи.

Интенсификация производственной деятельности выдвигает ряд проблем, связанных и с охраной окружающей среды, с соблюдением экологических требований, решение которых невозможно без понимания химических законов и процессов.

Предлагаемый курс лекций направлен на самостоятельную подготовку специалистов, которым предстоит работать в отраслях промышленного производства радиотехнического профиля. В него включены теоретические вопросы строения вещества, химической связи и ее реализации в структуре твердых тел, основные кинетические и термодинамические закономерности протекания физико-химических и электрохимических процессов, химические источники тока, вопросы коррозии металлов и методы защиты. Кроме того введены специальные вопросы, касающиеся химии конструкционных материалов: металлов и полупроводников.

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ В СВЕТЕ СОВРЕМЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ. ЗАКОНЫ СТЕХИОМЕТРИИ

Классическое учение о строении вещества базируется, как известно, на атомно-молекулярных представлениях, впервые изложенных М.В. Ломоносовым, согласно которым все вещества состоят из мельчайших, физически неделимых частичек и обладающих способностью к взаимному сцеплению.

Идеи Ломоносова получили всестороннюю экспериментальную проверку, и справедливость их полностью подтверждена.

В основе современного понимания атомно-молекулярного учения лежит принцип дискретности (прерывности) строения вещества: **всякое вещество не является чем-то сплошным, а состоит из отдельных, очень малых частиц.** Различие между веществами обусловлено различием между их частицами. **Частицы находятся в непрерывном движении и между ними существуют силы взаимодействия.** Для большинства веществ такие частицы представляют собой молекулы.

Молекула — мельчайшая частица вещества, способная к самостоятельному существованию и сохраняющая химические свойства этого вещества. Молекулы состоят из атомов.

Атом — мельчайшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами.

Развитие теоретической химии и растущие потребности практики поставило вопрос о пересмотре ряда положений классического атомно-молекулярного учения.

Опираясь на данные структурной рентгенографии, кристаллохимии, физики твердого тела, современными учеными сформулирован ряд положений, дополняющих и развивающих классическое учение.

1. Молекула является одной из типичных форм существования вещества, но не единственной.
2. Все вещества при обычных условиях в газообразном и парообразном состояниях состоят из молекул ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  и т. д.).
3. Если при обычных условиях вещества находятся в жидком состоянии, то они также состоят из молекул (кроме ртути ( $\text{Hg}$ ), которая состоит из атомов).
4. В твердом состоянии вещества могут иметь как молекулярное строение ( $\text{H}_2\text{O}$  (лёд),  $\text{P}_2\text{O}_5$ , парафин), так и немолекулярное строение (металлы, оксиды металлов, соли, алмаз).

## 1.1. Законы стехиометрии

Соотношения между массами элементов в образуемых ими соединениях устанавливаются с помощью основных количественных законов химии, получивших название законов стехиометрии.

**Стехиометрией называется совокупность расчетов с использо-**



**ванием химических формул и уравнений химических реакций.** Коэффициенты, стоящие в уравнениях, отражающих условия материального баланса, называются стехиометрическими коэффициентами.

### 1.1.1. Закон сохранения массы и энергии

Одним из первых и основных законов химии, сформулированных и экспериментально обоснованных М.В. Ломоносовым (1756 – 1759 гг.), является закон сохранения массы вещества: **Масса всех веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе продуктов реакции.**

А.В. Лавуазье — французский ученый, изучая процессы горения и состав различных веществ, подтвердил открытый Ломоносовым закон сохранения массы. При этом он пришел еще к одному очень важному выводу: при химических реакциях остается постоянной не только общая масса, но и масса каждого из элементов, входящих в состав веществ. Следовательно, при химических реакциях элементы не превращаются друг в друга.

В 1905 г. А. Эйнштейн показал, что между массой тела ( $m$ ) и его энергией ( $E$ ) существует связь, выражаемая соотношением  $E = mc^2$ , где  $c$  — скорость света в вакууме, равная 300000 км/с. По этому закону, если в теле или в системе возникает изменение энергии  $\Delta E$ , то в том же теле происходит эквивалентное изменение массы  $\Delta m = \Delta E / c^2$ .

Закон сохранения массы полностью справедлив только для химических реакций, сопровождающихся небольшим выделением энергии. Если же процессы протекают с выделением значительной энергии (ядерные реакции), то этот закон соблюдается неточно и требует дополнения, т.е. в этом случае необходимо пользоваться законом сохранения массы и энергии вещества.

В общем виде этот закон формулируется следующим образом: **суммарные массы и энергия веществ, вступивших в реакцию, всегда равны суммарным массе и энергии продуктов реакции.**

### 1.1.2. Закон постоянства состава

Вторым по значимости законом является закон постоянства состава, сформулированный Прустом (французский ученый, 1801 – 1808 гг.). **Каждое химически чистое соединение независимо от способа его получения имеет вполне определенный состав.**

Например,  $H_2O$  (вода). Каким бы способом не была она получена: при горении ли водорода, либо разложением  $Ca(OH)_2$  — отношение массы водорода к массе кислорода всегда остается равным 1:8.

Этот закон утверждался в результате семилетней полемической борьбы Пруста и Бертолле. Последний утверждал, что состав соединения зависит от условий его получения. В 1912 – 1913 г.г. академик Н.С. Курнаков показал, что справедливы взгляды и Пруста, и Бертолле, т. е. существуют как соединения постоянного состава (дальтонида), так

и переменного состава (бертоллиды).

Закону постоянства состава подчиняются только соединения с молекулярной структурой (газы), легкоплавкие твердые тела (лед, твердый  $\text{CO}_2$ , органические соединения — сахар, нафталин, парафин и др.).

Некоторые соединения в конденсированной фазе имеют переменный состав и не подчиняются закону постоянства состава.

### 1.1.3. Закон кратных отношений

Опыты показали, что некоторые элементы, взаимодействуя между собой, могут образовывать несколько различных соединений

	Соединение				
	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{NO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_5$
На 1г $\text{N}_2$ приходится $\text{O}_2$	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85

что соответствует отношению 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

В 1803 г. английским ученым Д. Дальтоном был сформулирован закон кратных отношений:

**Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой, как простые целые числа.**

Из закона кратных отношений стало ясно, что наименьшая масса элемента, вступающего в химическую реакцию — это атом, а в молекулу соединения может входить только целое число атомов. Закон кратных отношений также как и закон постоянства состава справедлив только для соединений с молекулярным строением. При этом Дальтон принял, что все атомы каждого химического элемента одинаковы и обладают строго определенной массой. За единицу атомной массы принята  $1/12$  массы атома самого легкого изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .

Итак, атомная масса — это число, которое показывает, во сколько раз масса одного атома больше  $1/12$  массы изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ , выраженная в условных единицах.

Молекулярная масса — это число, которое показывает во сколько раз масса 1 молекулы больше  $1/12$  массы изотопа  $^{12}\text{C}$ , выраженная в условных единицах.

Соответственно можно вывести определение молекулярной массы соединений. Молекулярная масса соединений равна сумме атомных масс всех атомов, составляющих молекулу.

Наряду с массами и объемом в химии пользуются также единицей количества вещества, которая называется молем. **Моль — количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .** В настоящее время число структурных единиц, содержащихся в 1 моле вещества, определено достаточно точно

и составляет число Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ). Масса 1 моля вещества называется **мольной (молярной) массой** и выражается в г/моль.

Следует различать 1 моль атомов Н, 1 моль молекул Н<sub>2</sub>. Атомная масса водорода равна 1 а.е.м., а молярная масса 1 моля атомов Н равна 1 г/моль.

Молекулярная масса молекулы водорода Н<sub>2</sub> равна 2 а.е.м., а молярная масса молекулы Н<sub>2</sub> равна 2 г/моль.

Молекулярная масса молекулы О<sub>2</sub> равна 32 а.е.м., а молярная — 32 г/моль.

#### 1.1.4. Закон эквивалентов

Одновременно с законом кратных отношений был окончательно сформулирован в результате работ Рихтера, Дальтона, Волластона закон эквивалентов (1804 — 1814 г.г.):

**Вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.**

При решении задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона эквивалентов:

**Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам)**

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2},$$

где  $m_1$ ,  $m_2$  и  $\mathcal{E}_1$ ,  $\mathcal{E}_2$  — массы и эквивалентные массы реагирующих веществ.

Эквивалентом ( $\mathcal{E}$ ) химического элемента называют такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или  $\frac{1}{2}$  молей атомов кислорода. Эквивалент выражается в молях или г/моль. Эквивалент, выраженный в г/моль называется эквивалентной массой (масса 1 эквивалента).

Так, водород в своих соединениях, как правило, одновалентен и его эквивалент равен 1 моль атомов Н или  $\frac{1}{2}$  моля молекул Н<sub>2</sub>, а эквивалентная масса равна 1 г/моль.

Кислород двухвалентен, его эквивалент равен  $\frac{1}{2}$  моля атомов О или  $\frac{1}{4}$  моля молекул О<sub>2</sub>, а эквивалентная масса равна 8 г/моль.

Химический эквивалент элемента можно вычислить исходя из молярной массы его атомов ( $M$ ) и валентности ( $B$ ):

$$\mathcal{E} = \frac{M}{V}. \quad (1.1)$$

$$\mathcal{E}_{\text{Al}} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль или } 1/3 \text{ моля атомов Al.}$$

Из соотношения (1.1) следует, что элемент, проявляющий в соединениях переменную валентность, имеет несколько значений эквивалентов.

Так, например, в соединении  $\text{CuO}$   $\mathcal{E}_{\text{Cu}} = \frac{64}{2} = 32 \text{ г/моль}$  или  $\frac{1}{2}$  моль

атомов  $\text{Cu}$ , а в соединении  $\text{Cu}_2\text{O}$   $\mathcal{E}_{\text{Cu}} = \frac{64}{1} = 64 \text{ г/моль}$  или 1 моль атомов  $\text{Cu}$ .

Понятия «эквивалент» и «эквивалентная масса» распространяются и на сложные соединения: оксиды, кислоты, основания, соли.

Эквивалент оксида определяется из соотношения

$$\mathcal{E} = \frac{M}{V \cdot n}.$$

где  $M$  — мольная масса оксида,

$V$  — валентность элемента (или кислорода),

$n$  — число атомов этого элемента (или кислорода) в соединении.

Эквивалент оксида можно рассчитать, исходя из суммы эквивалентов элемента его образующего и кислорода:

$$\mathcal{E}_{\text{окс}} = \mathcal{E}_{\text{эл}} + 8.$$

Например:  $\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Al}} \cdot n_{\text{Al}}} = \frac{102}{3 \cdot 2} = 17 \text{ г/моль}$

или  $\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \mathcal{E}_{\text{Al}} + 8 = \frac{27}{3} + 8 = 17 \text{ г/моль}$

Эквивалент кислоты (основания) равен мольной массе, деленной на число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл (на число вступающих в реакцию гидроксильных групп). Эквивалент соли равен частному от деления мольной массы соли на произведение валентности металла и числа его атомов в молекуле.

Выражения для расчета эквивалентов кислоты, основания, соли имеют вид

$$\mathcal{E}_{\text{к-ты}} = \frac{M_{\text{к-ты}}}{n_{\text{H}^+}}, \quad \mathcal{E}_{\text{осн}} = \frac{M_{\text{осн}}}{n_{\text{OH}^-}}, \quad \mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{V_{\text{Me}} \cdot n_{\text{Me}}},$$

где  $M_{\text{к-ты}}$ ;  $M_{\text{осн}}$ ;  $M_{\text{соли}}$  — мольные массы соответственно кислоты,

основания, соли;

$n_{\text{H}^+}$  — число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл;

$n_{\text{OH}^-}$  — число вступающих в реакцию гидроксильных групп;

$V_{\text{Me}}$  — валентность металла;

$n_{\text{Me}}$  — число атомов металла в формульной единице соли.

Эквивалент основания можно представить как сумму эквивалентов металла и гидроксильной группы; эквивалент кислоты (соли) — как сумму эквивалентов водорода (металла) и кислотного остатка. Эквивалент кислотного остатка рассчитывается делением мольной массы на его заряд.

$$\text{Например: } \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}^+}} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль} \quad \text{или}$$

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \mathcal{E}_{\text{H}^+} + \mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 + \frac{96}{2} = 49 \text{ г/моль};$$

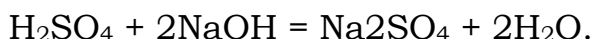
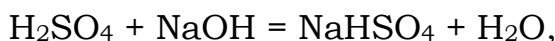
$$\mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{n_{\text{OH}^-}} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г/моль} \quad \text{или}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} = \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}} + \mathcal{E}_{\text{OH}^-} = \frac{40}{2} + \frac{17}{1} = 37 \text{ г/моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{V_{\text{Al}} \cdot n_{\text{Al}}} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57 \text{ г/моль} \quad \text{или}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \mathcal{E}_{\text{Al}^{3+}} + \mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{27}{3} + \frac{96}{2} = 57 \text{ г/моль}.$$

Эквиваленты сложных веществ могут иметь различные значения в зависимости от того, в какую реакцию обмена они вступают:



Эквивалент  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в первой реакции равен 98 г/моль, во второй — 49 г/моль.

Если одно из реагирующих веществ или оба находятся в газообразном состоянии, закон эквивалентов записывается в виде:

$$\frac{m_1}{V_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{V_{\mathcal{E}_2}} \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}}{V_{\mathcal{E}_2}},$$

где  $V_1, V_2$  — объемы взаимодействующих газообразных веществ при н.у.;

$V_{\mathcal{E}_1}, V_{\mathcal{E}_2}$  — эквивалентные объемы этих веществ при н.у., т. е.

объемы, занимаемые одним эквивалентом этих веществ.

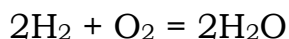
Эквивалентный объем водорода рассчитывается исходя из мольного объема, равного для любого газа при н.у. 22,4 л. Так как эквивалентная масса водорода (1 г/моль) в 2 раза меньше мольной (2 г/моль), то в 1 моле молекул  $H_2$  содержится 2 эквивалента, следовательно, эквивалентный объем водорода равен  $22,4 : 2 = 11,2$  л. Эквивалентная масса кислорода (8 г/моль) в 4 раза меньше мольной (32 г/моль), то в 1 моле молекул  $O_2$  содержится 4 эквивалента, эквивалентный объем кислорода равен  $22,4 : 4 = 5,6$  л.

Эквиваленты веществ обычно устанавливают по данным анализа соединений химическим (метод прямого определения, метод вытеснения водорода, другие методы химического анализа) или электрохимическим путем.

### 1.1.5. Закон объемных отношений

Для реакций между газообразными веществами действует не только закон эквивалентов, но и закон объемных отношений Гей-Люссака (1805 г.):

**Объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу как небольшие целые числа**



Из 2 объемов  $H_2$  и 1 объема  $O_2$  получаются 2 объема  $H_2O$ .

Закон объемных отношений справедлив только для идеальных газов. Идеальным называется такое состояние, когда можно пренебречь межмолекулярным взаимодействием и собственным объемом молекулы.

### 1.1.6. Закон Авогадро

В 1811 г. итальянский физик Авогадро сформулировал закон, согласно которому **равные объемы газов при одинаковой температуре и давлении, содержат одинаковое число молекул.**

Согласно закону Авогадро, одно и то же число молекул любого газа при одинаковых условиях, занимают один и тот же объем. И, с другой стороны, моль любого газа (по определению) содержит одинаковое число частиц. Следовательно, 1 моль любого вещества в газообразном состоянии занимает один и тот же объем.

Нетрудно рассчитать какой объем занимает 1 моль газа при нормальных условиях (760 мм. рт. ст. или 101,325 кПа и  $0^\circ C$ ).

Экспериментально установлено: что масса 1 л кислорода при нормальных условиях равна 1,43 г. Следовательно объем, занимаемый 1 молем кислорода (32 г) составит  $32 : 1,43 = 22,4$  л.

Один моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л.

## 2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

До конца 19 века атом считали неделимой частицей, что подтверждалось химическими реакциями, в которых вещества реагировали между собой в определенных массовых соотношениях, пропорциональных целым числам.

В 1886 году Бутлеров высказал пророческую догадку о том, что атомы неделимы лишь в известных нам химических реакциях, но могут быть делимы в каких-то еще не изученных процессах.

Следует отметить, что в конце 19 и начале 20 века экспериментально было получено много научных результатов: открыт спектральный анализ и получен спектр водорода; открыты катодные лучи, изучена их природа и доказано, что они представляют собой поток электронов, вытекающих из катода со скоростью, близкой к скорости света; открыты рентгеновские лучи, которые представляли собой электромагнитные колебания, обладающие короткой длиной волны  $10^{-8} - 10^{-9}$  см, получен спектр рентгеновских лучей, который напоминает спектр атома водорода; М. Планком установлено, что энергия передается дискретно, отдельными порциями — квантами и ряд других открытий.

Таким образом, был накоплен достаточно большой экспериментальный материал, назрела необходимость обобщения всех полученных данных, пересмотра существующих моделей строения атома (Томпсона, Резерфорда, Бора) и создания новой теории.

### 2.1. Двойственная природа элементарных частиц

В основе современной теории строения атома лежит представление о двойственной природе элементарных частиц.

Впервые двойственность элементарных частиц была доказана при исследовании явлений фотоэффекта (испускание металлом электронов под действием падающего на него света). Явление фотоэффекта можно было объяснить, исходя из того, что излучение состоит из отдельных порций — фотонов, обладающих определенной энергией.

Из квантовой теории света следует, что фотон действует как частица и обладает корпускулярными свойствами. С другой стороны, распространяется как волна, следовательно, ему присущи корпускулярно-волновые свойства.

Корпускулярные свойства фотона выражаются уравнением Планка:

$$E = h \cdot \nu, \quad (2.2)$$

где  $E$  — энергия кванта;

$h$  — постоянная Планка ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с);

$\nu$  — частота,  $\text{с}^{-1}$ ,

согласно которому фотон неделим и существует в виде дискретного об-

разования. Волновые свойства фотона находят выражение в уравнении:

$$\lambda \cdot \nu = c, \quad (2.3)$$

связывающем длину волны электромагнитного колебания ( $\lambda$ ) с его частотой  $\nu$  и со скоростью распространения света с равной  $3 \cdot 10^8$  м/с. Использование понятия «длина волны» предполагает, что фотон обладает волновыми свойствами. Тогда из (2.2) и (2.3):

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda}. \quad (2.4)$$

Но фотон обладает и некоторой массой  $m$  и энергией в соответствии с уравнением Эйнштейна

$$E = m c^2. \quad (2.5)$$

Из двух последних уравнений ((2.4) и (2.5)) следует, что

$$m \cdot c^2 = \frac{h \cdot c}{\lambda}.$$

Откуда можно выразить длину волны фотона

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c}.$$

Произведение  $m \cdot c$  — это произведение массы тела на скорость (в данном случае, когда речь идёт о фотоне, имеется в виду скорость распространения света в вакууме) и называется количеством движения или импульсом ( $p$ ). Тогда

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (2.6)$$

В 1924 г. де Бройль предположил, что двойственность присуща не только фотонам, но и любым другим частицам, в частности электронам. Таким образом для любой элементарной частицы движение ее, как и фотона, можно представить как волновой процесс, для которого выполнимо соотношение (2.6), которое часто называют уравнением де Бройля. Следовательно, для электрона с массой  $m$  и скоростью  $u$  можно записать:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot u}.$$

Предположение де Бройля о наличии у электрона волновых свойств впоследствии получило экспериментальное подтверждение.



При большой массе частиц длина волны де Бройля очень мала. Например, у частицы  $m = 1$  г, движущейся со скоростью  $1$  см/с,  $\lambda = 6,6 \cdot 10^{-27}$  см, поэтому у макрочастиц невозможно обнаружить волновые свойства.

## 2.2. Принцип неопределенности Гейзенберга. Волновая функция электрона

Исследования де Бройля положили начало созданию квантовой механики, описывающей движение микрочастиц. В 1925 – 1926 г.г. Гейзенберг (Германия) и Шрёдингер (Австрия) независимо друг от друга предложили два варианта квантовой механики. Уравнение Шрёдингера оказалось более простым и удобным и в настоящее время вся квантовая механика базируется на этом уравнении. В простейшем случае оно может быть записано в виде:

$$-\frac{\hbar^2}{8 \cdot m \cdot \pi^2} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U\Psi = E\Psi,$$

где  $\Psi$  — волновая функция;  
 $m$  — масса частицы;  
 $E$  — полная энергия;  
 $U$  — потенциальная энергия;  
 $x, y, z$  — координаты.

Подробное рассмотрение уравнения Шрёдингера и его решение является предметом курса физики и в настоящем курсе не рассматривается. Это очень сложное дифференциальное уравнение, которое дает точные решения лишь для очень простых систем, для сложных систем требует внесения различных допущений и решение его является очень сложной математической задачей.

Система понятий квантовой механики сильно отличается от классической механики. Но так же, как и в классической механике, в квантовой механике сохраняются значения понятий массы частицы, энергии, импульса (момента количества движения)  $p = mv$ . Однако такое понятие, как траектория движения частицы, отсутствует.

Одним из основных положений квантовой механики является соотношение неопределенностей Гейзенберга, которое позволяет учесть двойственную природу электрона при описании его поведения. Согласно принципу Гейзенберга, произведение неопределенности  $\Delta x$  в значении координаты частицы в некоторый момент времени на неопределенность  $\Delta p$  в значении ее импульса в этот же момент времени равна или больше  $\frac{\hbar}{2\pi}$

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2\pi} \quad \text{или} \quad \Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2\pi m}.$$

Это означает, что нельзя одновременно измерить координату и импульс частицы с одинаковой точностью. Чем точнее определен импульс, т. е.  $\Delta p \rightarrow 0$ , или скорость ( $\Delta v \rightarrow 0$ ), тем менее точным является местоположение частицы, т. е. ( $\Delta x \rightarrow \infty$ ) и наоборот, чем точнее мы определили местоположение ( $\Delta x \rightarrow 0$ ), тем менее точно можно определить импульс либо скорость ( $\Delta p \rightarrow \infty$  и  $\Delta v \rightarrow \infty$ ).

Следовательно, для таких малых частиц, как электрон, нельзя с определенностью указать место их пребывания в данный момент и направление их движения в последующий момент. Можно установить лишь вероятность их нахождения в той или иной точке пространства и наличие определенного импульса в определенный момент времени. Поэтому современному представлению отвечает понятие электронного облака, плотность которого в различных точках определяется вероятностью пребывания там электрона.

Представление о состоянии электрона, как о некотором облаке электрического заряда, хорошо передает основные особенности поведения электрона в атомах и молекулах. При этом следует помнить, что электронное облако не имеет четко очерченных, определенных границ, даже на большом расстоянии от ядра существует некоторая вероятность обнаружения электрона. Под электронным облаком следует понимать область пространства вблизи ядра атома, в которой сосредоточена преобладающая часть массы электрона ( $\sim 90\%$ ).

Согласно квантовой механике, представленной уравнением Шрёдингера, одной из характеристик электрона является волновая функция  $\Psi$ . Она характеризует вероятность нахождения частицы в данном месте пространства. Значения этой функции, вычисленные из уравнения Шрёдингера, зависят от трех координат, в связи с чем при решении появляются три квантовых числа:  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , которые характеризуют поведение электрона в атоме.

## 2.3. Квантовые числа

### *Главное квантовое число.*

Главное квантовое число  $n$  определяет энергию электрона и размеры электронных облаков. Энергия электрона зависит от расстояния электрона от ядра: чем ближе к ядру находится электрон, тем меньше его энергия.  $n$  имеет значения ряда целых чисел от 1, 2, 3, ... до  $\infty$ . При  $n = 1$  электрон находится на первом энергетическом уровне, который характеризуется наименьшей величиной энергии. Квантовое состояние с наименьшей энергией атома  $E_1$ , называется нормальным или основным. Квантовое состояние с большими уровнями энергии  $E_2$ ,  $E_3$ , называются возбужденными. Электроны в нормальном состоянии связаны с ядром наиболее прочно. Когда же атом находится в возбужденном состоянии, связь электрона с ядром ослабевает вплоть до отрыва электрона от атома.

Главное квантовое число  $n$  определяет, таким образом, размеры

электронного облака. Электроны, характеризующиеся одним и тем же значением главного квантового числа, образуют в атоме электронные облака приблизительно одного размера, поэтому можно говорить о существовании в атоме электронных слоев, отвечающих определенным значениям главного квантового числа.

Для энергетических уровней электрона в атоме (т. е. для электронных слоев), соответствующих различным значениям  $n$ , приняты следующие буквенные обозначения:

$n$	1	2	3	4	5	6	7
Энергетический уровень	K	L	M	N	O	P	Q

#### *Орбитальное квантовое число.*

Согласно квантомеханическим расчетам электронные облака отличаются не только размером, но и формой. Форму электронного облака характеризует орбитальное или побочное квантовое число  $l$ , которое может принимать значения от 0 до  $n - 1$ . Различная форма электронных облаков обуславливает изменение энергии электрона в пределах одного энергетического уровня, т. е. его расщепление на энергетические подуровни. Энергетические подуровни обозначают буквами:

$l$	0	1	2	3	4	5
Подуровень	s	p	d	f	g	h

Следовательно, электроны, орбитальное квантовое число которых равно нулю ( $l = 0$ ), называются s-электронами. Электроны, орбитальное квантовое число которых равно единице ( $l = 1$ ), называются p-электронами. Электроны, орбитальное квантовое число которых равно двум ( $l = 2$ ), называются d-электронами и т. д.

При данном значении главного квантового числа  $n$  наименьшей энергией обладают s-электроны, затем p, d, f-электроны.

Теоретические данные показывают, что s-орбитали имеют форму шара, p-орбитали — форму восьмерки, которая может быть ориентирована в направлении различных осей —  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ; d и f-орбитали имеют более сложную форму (рис. 2.1).

#### *Магнитное квантовое число.*

Магнитное квантовое число  $m$  характеризует распределение электронных орбиталей в пространстве вокруг ядра, т. е. электрон с одинаковыми значениями  $n$  и  $l$  могут располагаться по орбиталам, различно ориентированными в пространстве. Оно принимает любое целое числовое значение от  $+l$  до  $-l$ , включая 0. Таким образом число возможных значений магнитного квантового числа равно  $2l + 1$ . Например, при  $l = 0$  может быть только одно значение магнитного квантового числа  $m = 0$ . При  $l = 2$  может быть 5 значений магнитного квантового числа: 2, 1, 0, -1, -2. В таблице 2.1 представлены соотношения между квантовыми числами.

**Совокупность положений электрона в атоме, характеризуемых определенными значениями  $n$ ,  $l$ ,  $m$  называется атомной орбита-**

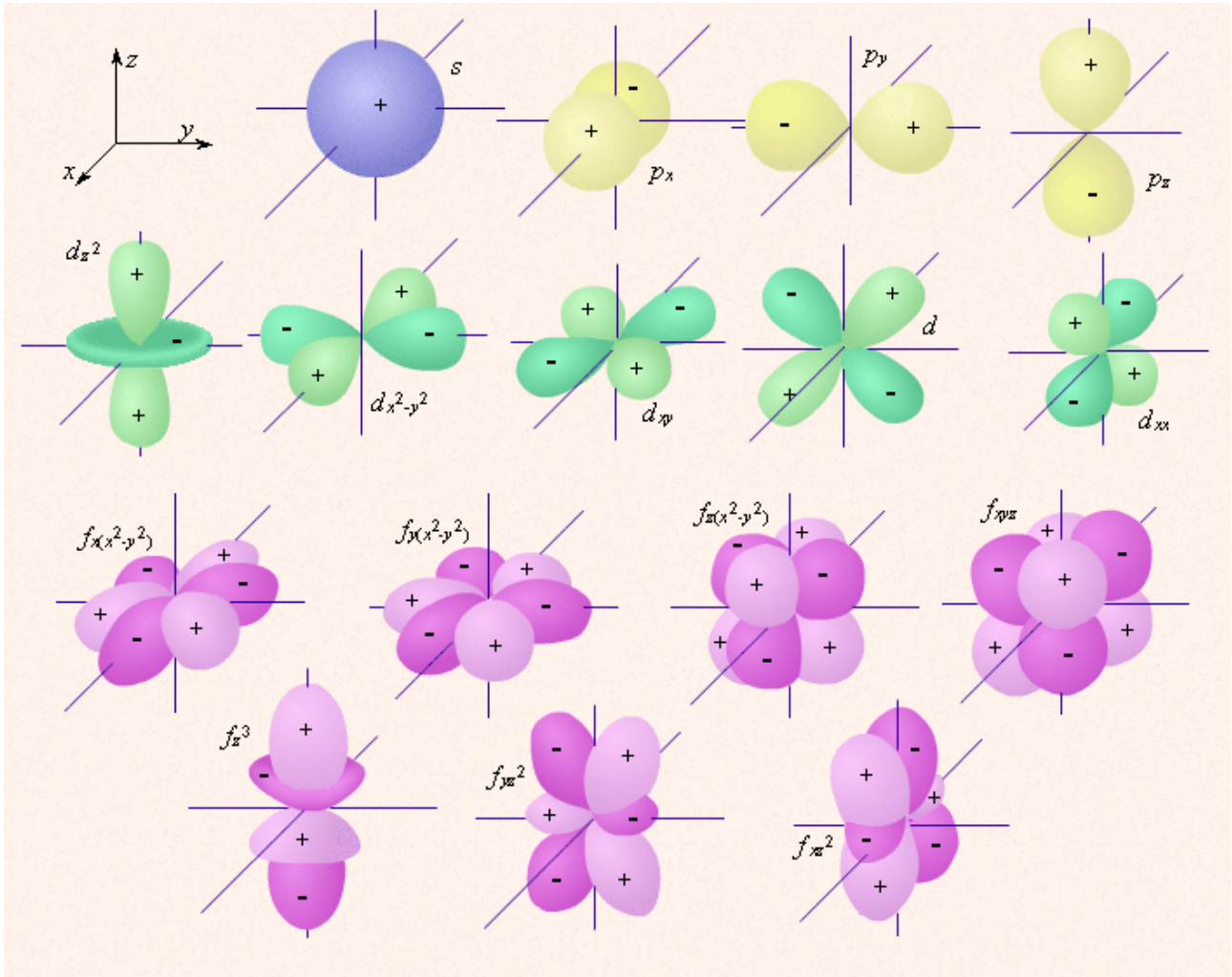


Рис. 2.1 Формы s-, p-, d и f-орбиталей

**ЛЮ.** Условно атомную орбиталь обозначают в виде клетки (энергетической ячейки) —  $\square$ . Количество атомных орбиталей равно единице на s-подуровнях  $\square$ , трем — на p-подуровнях  $\square\square\square$ , пяти — на d-подуровнях  $\square\square\square\square\square$ , семи — на f-подуровнях  $\square\square\square\square\square\square\square$ .

Орбиталь всегда симметрична относительно ядра.

**Спиновое квантовое число.**

Спиновое квантовое число  $s$ . Изучение атомных спектров показало, что электроны кроме различий в размерах облаков, в форме и характере расположения их друг относительно друга имеют качественную характеристику, называемую спином, которую упрощенно можно представить как момент количества вращения, связанный с вращением электрона вокруг собственной оси. Спин может принимать положительные и отрицательные значения:  $+1/2$  и  $-1/2$ , которые связаны с направлением вращения. Поскольку спин — величина векторная, то его условно обозначают стрелкой, направленной вверх или вниз  $\uparrow, \downarrow$ . Электроны, имеющие одинаковые направления спинов: либо положительные, либо отрицательные называются параллельными; при противоположных значениях спинов — антипараллельными.

Таким образом, поведение электрона в атоме полностью характеризуется четырьмя квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $s$ . Они определяют энергию электрона, объем и форму пространства, в котором вероятно его пребывание около ядра. При переходе атома из одного состояния в другое, в связи с чем меняются значения квантовых чисел, происходит перестройка электронного облака, т. е. атом поглощает или испускает квант энергии — фотон.

Таблица 2.1

Соотношение между квантовыми числами

$n$	Энергетический уровень или слой	$l$	Обозначение орбиталей	$m$	Количество орбиталей
1	K	0	1s	0	1
2	L	0	2s	0	1
		1	2p	-1, 0, 1	3
3	M	0	3s	0	1
		1	3p	-1, 0, 1	3
		2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5
4	N	0	4s	0	1
		1	4p	-1, 0, 1	3
		2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5
		3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7

## 2.4. Многоэлектронные атомы. Принцип Паули, правило Хунда, правила Клечковского

В многоэлектронных (МЭ) атомах электрон движется не только в поле собственного ядра, но и в поле действия других электронов. Состояние электронов МЭ атомов определяется также четырьмя квантовыми числами, но т. к. электрон движется в поле действия и других электронов, энергия его зависит не только от  $n$ , но и от  $l$ , и с их возрастанием увеличивается.

В МЭ атоме внутренние электронные уровни экранируют (заслоняют) электроны, расположенные на внешних электронных уровнях, от действия ядерного заряда. Поэтому притяжение электронов внешнего уровня к ядру меньше энергии притяжения электронов внутренних уровней.

Электроны в атоме занимают наиболее низкое энергетическое состояние, отвечающее максимальной устойчивости. Поэтому заполнение уровней идет от первого к седьмому, а подуровней: от s, p и d к f.

Состояние электронов в МЭ отвечает **принципу Паули: на любой атомной или молекулярной орбитали не может быть двух электронов, у которых все квантовые числа были бы одинаковы**. Например,  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m = 0$  электроны различаются только значениями  $s$ :  $+1/2$  и  $-1/2$ .

Максимальное число электронов s-подуровне любого слоя равно 2, на p-подуровне может быть равно 6, на d — 10, на f — 14.

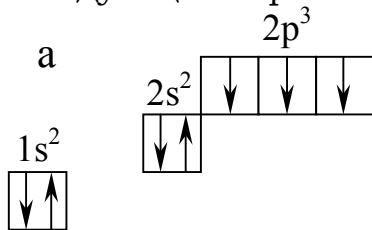
Из принципа Паули следует, что максимально возможное число электронов на каждом энергетическом уровне равно удвоенному значению квадрата главного квантового числа  $2n^2$ .

Первый энергетический слой К ( $n = 1$ ) содержит только s-подуровень, второй L слой ( $n = 2$ ) состоит из s-, p-подуровней. Третий M слой ( $n = 3$ ) состоит из s-, p- и d-подуровней и т. д.

При заполнении электронами энергетических подуровней соблюдается **правило Хунда: в данном подуровне электроны стремятся занять энергетическое состояние таким образом, чтобы суммарный спин был максимален.**

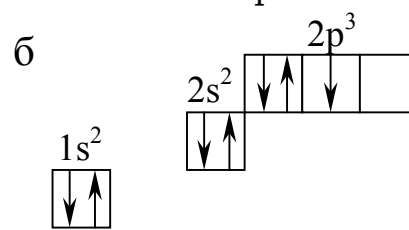
Другими словами, в данном подуровне электроны стремятся занять свободные орбитали по одному с параллельными спинами, а затем только по второму с противоположным направлением спина.

Например, у атома азота с электронной конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^3$ , могут быть следующие варианты расположения электронов:



Суммарный спин равен

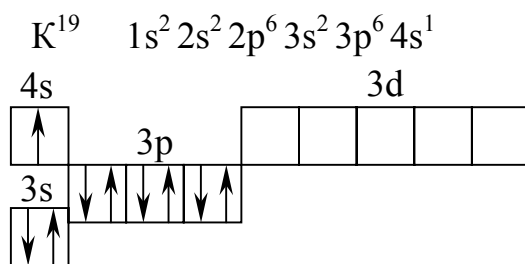
$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1\frac{1}{2}$$



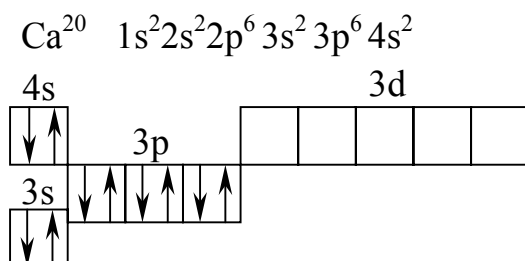
Суммарный спин равен  $1/2$

Следовательно, по Хунду вариант (а) является оптимальным. Следует отметить, что правило Хунда не запрещает другого распределения электронов в пределах подуровня. Оно лишь утверждает, что максимальное значение суммарного спина атома соответствует устойчивому, невозбужденному состоянию, в котором атом обладает наименьшей возможной энергией; при любом другом распределении электронов энергия атома будет иметь большее значение, значит он будет находиться в неустойчивом, возбужденном состоянии.

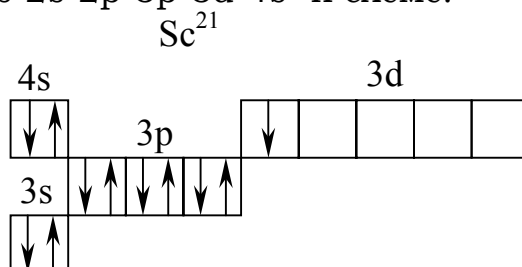
Последовательность заполнения атомных электронных орбиталей в зависимости от значений главного и орбитального квантового числа была исследована ученым Клечковским, который установил, что энергия электрона возрастает по мере увеличения суммы 2-х квантовых чисел. В соответствии с этим было сформулировано следующее положение: **при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ( $n + l$ ) к орбиталам с большим значением этой суммы.** Электронное строение атомов К и Са соответствует этому правилу. Действительно, для 3d-орбиталей ( $n = 3, l = 2$ ) сумма  $n + l = 5$ , а для 4s-орбиталей ( $n = 4, l = 0$ ) равна 4. Следовательно, 4s-подуровень должен заполняться раньше, чем подуровень 3d, что в действительности и происходит.



Уровень 3d не заполняется,  
а заполняется 4s



При одинаковых значениях суммы  $(n + l)$  заполнение орбиталей происходит **последовательно в направлении возрастания главного квантового числа, т. е. при равенстве этих сумм для двух орбиталей сначала заполняется орбиталь с меньшим значением  $n$** . В соответствии с этим правилом в случае, если сумма  $n + l = 5$ , вначале должен заполняться подуровень 3d ( $n = 3$ ), затем подуровень 4p ( $n = 4$ ) и, наконец, подуровень 5s ( $n = 5$ ). Например у атома скандия Sc должно начинаться заполнение 3d-орбиталей, так что его электронное строение соответствует формуле:  $1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 3d^1 4s^2$  и схеме:



## 2.5. Периодический закон и таблица Менделеева. Электронная структура атомов

В 1869 г. Менделеев сформулировал закон: **«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов»**. Исходя из этого, Менделеев составил свою таблицу таким образом, что она, будучи довольно простой, тем не менее, учитывала все основные особенности изменения свойств элементов.

Изучение строения атома показало, что расположение элементов в таблице происходит в соответствии со строением электронных оболочек атомов. Поэтому в настоящее время периодический закон имеет следующую формулировку: **«Свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома или порядкового номера элемента»**. Такая формулировка устраняла имею-

щиеся в таблице Менделеева противоречия, а именно, расположения четырех пар элементов:

Ar	и	K	Co	и	Ni	Te	и	J	Th	и	Pa
18		19	27		28	52		53	90		91

первый элемент каждой пары имел большую атомную массу, чем второй.

**Структура периодической таблицы.** Периодическая система элементов отражает электронное строение атомов в виде горизонтальных и вертикальных рядов — периодов и групп. Каждый период начинается элементом, в атоме которого появляется электрон с новым значением главного квантового числа.

Первые три периода называются малыми: в первом — два элемента, во втором и третьем — 8 элементов. Остальные периоды называются большими: четвертый включает 18 элементов, пятый период — 18 элементов, шестой период — 32 элемента и т.д.

Первый период системы состоит из двух элементов: водорода H и гелия He. У водорода H (1) единственный электрон занимает самую низкую орбиталь  $1s$ , электронная формула  $1s^1$ , у гелия He (2) — на орбитали  $1s$  находится два электрона с антипараллельными спинами, электронная формула  $1s^2$ . Таким образом у гелия He полностью сформирован K-слой или K-энергетический уровень ( $n = 1$ ).

У элементов второго периода начинается заполнение L-энергетического уровня ( $n = 2$ ). Второй период начинается с лития Li (3) — три электрона, два из них находится на K-слое, а один — в L-слое. У элементов этого периода вначале заполняется s-подуровень, а затем p-подуровень, электронная формула  $1s^2 2p^1$ . У последнего элемента неона Ne (10) все s- и p-орбитали заняты, электронная формула Ne —  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Элементы, в которых в последнюю очередь заполняются s-подуровень называют s-элементами, а p-подуровень — p-элементами.

Третий период начинается с натрия Na (11), в атоме которого заполняется M-слой ( $n = 3$ ) —  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ , и заканчивается заполнением s- и p-подуровней в аргоне Ar (18), электронная формула которого  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

Однако при главном квантовом числе  $n = 3$  не используются все возможности заполнения вакантных орбиталей. При  $n = 3$ ,  $l$  может быть равно 2, следовательно имеется пять 3d-орбиталей, которые остаются свободными (10 вакансий для электронов). Несмотря на это, у элементов четвертого периода калия K и кальция Ca начинает заполняться четвертый энергетический слой ( $n = 4$ ) — N-слой, только начиная со скандия Sc начинает формироваться 3d-подуровень. Энергия отталкивания 3d-электронов меньше энергии их притяжения к ядру в связи с возрастанием его заряда. Поэтому энергетически 3d-подуровень более выгоден, чем 4p-подуровень. У 10 элементов, начиная со скандия и заканчивая



цинком Zn, после заполнения 4s-подуровня начинается заполнение 3d-подуровня. Элементы, в которых в последнюю очередь заполняется d-подуровень, называется d-элементами. У элементов от галлия Ga ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ ) до криптона Kr ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ ) происходит формирование 4p-подуровня.

Пятый период начинается с рубидия Rb и стронция Sr, у которых формируется s-подуровень, за ними располагаются 10 элементов, в атомах которых формируется 4d-подуровень. У последних 6 элементов пятого периода от индия In до ксенона Xe формируется 5p-подуровень.

Шестой период начинается с цезия Cs и бария Ba. Здесь формируется s-подуровень. Далее, как и во всех больших периодах, начинается заполнение d-подуровня пятого уровня. Затем заполнение 5d-подуровня прерывается и энергетически более выгодным становится заполнение 4f-подуровня. А у следующих 14 элементов — лантаноидов происходит формирование 4f-уровня или N-слоя и завершается у лютеция Lu (71). После заполнения 4f-подуровня у элементов от гафния Hf до ртути Hg продолжается заполнение 5d-подуровня. Затем следует 6 элементов, у которых заполняется p-подуровень внешнего электронного слоя.

Аналогичный порядок формирования энергетических уровней у элементов седьмого периода.

Элементы, у которых в последнюю очередь заполнения f-подуровень, называются f-элементами.

Следует отметить, что правила Клечковского не отражают частных особенностей электронной структуры атомов некоторых элементов. Например, при переходе от ванадия V к хрому Cr, от никеля Ni к меди Cu число 3d-электронов увеличивается не на один, а сразу на два за счет «проскока» одного электрона 4s-подуровня на 3d-подуровень. Аналогичный «проскок» наблюдается у Ag, Au, Mo, Pt, Pd. Известно, что при удалении электрона от ядра прочность связи уменьшается, а возрастает энергия электрона в атоме. Однако энергии электрона в состояниях 4s и 3d, 5s и 4d, 4f и 5d настолько близки друг к другу, что становится возможным «проскок» электрона из ns в (n-1) d-подуровень. Переход электрона из 4s- на 3d-подуровень у атомов Cu, Ag, Au приводит к образованию целиком заполненного d-подуровня и поэтому оказывается энергетически выгодным. Обладают повышенной энергетической устойчивостью и атомы с ровно наполовину заполненными подуровнями, например у атомов Cr, Mo и т. д.

Группы делятся на подгруппы: главную и побочную. К главным подгруппам относятся элементы, для атомов которых n равно номеру периода, а  $l = 0; 1$ . К побочным — элементы, в атомах которых происходит заполнение энергетических подуровней, оставшихся незавершенными. Для элементов побочных подгрупп n заполняемого уровня меньше номера периода, а  $l = 2; 3$ .

Малые периоды содержат элементы главных подгрупп.

## 2.6. Периодичность свойств элементов

Периодичность электронного строения атомов элементов заложена в самом построении периодической системы. По мере роста заряда ядра происходит закономерная повторяемость электронных структур атомов, а следовательно и повторяемость свойств элементов.

Каждый из периодов, за исключением первого, начинается типичным металлом и заканчивается типичным неметаллом. Так, во втором периоде литий Li ( $2s^1$ ) — химически активный металл, легко отдает электрон; бериллий Be ( $2s^2$ ) — также металл, но менее активный. Металлический характер бора B ( $2s^2p^1$ ) выражен слабо, все последующие элементы второго периода, у которых происходит заполнение 2p-подуровня, являются уже неметаллами: неон Ne ( $2s^22p^6$ ) — восьмиэлектронная конфигурация очень прочна, поэтому Ne — благородный газ. Благородные газы являются тем «водоразделом», который разделяет металлы и неметаллы. Аналогичные изменения свойств наблюдаются у элементов и других периодов.

Если рассматривать свойства по вертикали, по группам, то следует сказать, что в каждой главной подгруппе с возрастанием порядкового номера металлические свойства усиливаются, а неметаллические — ослабевают. Так у щелочных металлов металлические свойства усиливаются с возрастанием порядкового номера, а у галогенов — неметаллические свойства с возрастанием порядкового номера ослабевают. Особое место занимают элементы первого периода водород H и гелий He. Водород, начинающий первый период, имеет некоторое сходство со щелочными металлами и может иметь степень окисления +1 и существовать в водных растворах в виде иона  $H^+$ <sup>1</sup>. Но в то же время может иметь степень окисления -1, например в гидриде кальция  $CaH_2$ ; может образовывать прочные ковалентные связи H — H в молекуле  $H_2$  и все это делает его похожим на галогены. Поэтому в таблице он находится условно в седьмой группе. Электронная конфигурация атома гелия He  $1s^2$  весьма устойчива, что обуславливает его исключительную химическую инертность.

d-элементы значительно меньше отличаются друг от друга по своим свойствами, т.к. у них заполнены предыдущие слои. Все d-элементы — металлы, конфигурация их внешних энергетических уровней, как правило,  $ns^2$ .

Различие в свойствах f-элементов совершенно незначительно, т. к. заполняются еще более глубокие оболочки, поэтому в таблице для них отведено отдельное место.

<sup>1</sup> В действительности в водных растворах ион водорода присутствует не в свободном виде, а, взаимодействуя с водой, образует ионы гидроксония, подобные иону аммония  $NH_4^+$  (см. п. 0 и рис. на стр. 40) и существует в виде частиц состава  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$  и т. д.

### Потенциал ионизации.

Одним из важнейших свойств элементов, непосредственно связанным с их электронной структурой, является **ионизационный потенциал (энергия ионизации)  $I$**  — минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома, иона или молекулы, выражается в эВ/атом или кДж/моль. Энергия, необходимая для удаления первого электрона, называется первым ионизационным потенциалом, второго — вторым и т.д. Ионизационные потенциалы увеличиваются в следующем порядке  $I_1 < I_2 < I_3 \dots < I_n$ , т.к. удаление электрона от атома происходит легче, чем от иона. Значения первых ионизационных потенциалов ряда элементов приведены в табл. 2.2. Самым низким ионизационным потенциалом обладает первый элемент каждого периода (щелочные металлы). В периоде слева направо потенциал ионизации возрастает и достигает максимального значения у элементов восьмой группы. Наблюдающиеся небольшие отклонения обусловлены устойчивостью наполовину или полностью заполненных подуровней. У Be, Mg заполнены 2s- и 3s-подуровни, у N и P наполовину заполнены 2p- и 3p-подуровни. Эти элементы имеют энергию ионизации больше, чем следующие за ними. Появляющийся во внешнем p-подуровне один электрон у бора B, алюминия Al, галлия Ga, индия In, теллура Te легче отрывается, поэтому потенциал ионизации понижается. Повышенные потенциалы ионизации у Zn, Cd, Hg являются следствием того, что у них достроен внешний s-подуровень и полностью заполнен d-уровень.

Если рассмотреть потенциал ионизации по вертикали, то для главных подгрупп характерно уменьшение его от Li к Fr. Для d-элементов характерна более сложная зависимость. Причем потенциал ионизации у нижних в группе элементов выше, чем у верхних. Характер изменения потенциалов ионизации различных атомов показан на рис. 2.2.

### Сродство к электрону.

**Сродство к электрону ( $E$ )** — энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, молекуле или радикалу (выражается в тех же единицах, что и ионизационный потенциал).

В группах сверху вниз сродство к электрону, как правило, уменьшается. Эта величина, как и потенциал ионизации, закономерно изменяется в соответствии с характером электронных структур атомов элементов. Галогены — элементы седьмой группы — отличаются самым высоким сродством к электрону, так как при присоединении одного электрона к нейтральному атому они приобретают законченную электронную конфигу-

Таблица 2.2

Потенциалы (энергии) ионизации  $I_1$ .

Элемент	$I_1$ , эВ	Элемент	$I_1$ , эВ
H	13,6	Na	5,1
He	24,6	Mg	7,6
Li	5,4	Al	6,0
Be	9,3	Si	8,1
B	8,3	P	10,5
C	11,3	S	10,4
N	14,5	Cl	13,0
O	13,6	Ar	15,8
F	17,4	K	4,3
Ne	21,6	Ca	6,1

рацию благородного (инертного) газа.

Щелочные металлы характеризуются низким сродством к электрону. У благородных газов сродства к электрону равно нулю.

Сродство к электрону атомов металлов, как правило, близко к нулю или отрицательно, т. к. энергия может не только выделяться, но и поглощаться. Из этого следует, что для атомов большинства металлов присоединение

электронов энергетически невыгодно. Сродство к электрону атомов неметаллов положительно и тем больше, чем ближе к благородному газу расположен неметалл в периодической системе. Это свидетельствует об усилении неметаллических

свойств по мере приближения к концу периода.

Значения энергий сродства к электрону некоторых атомов приведены в табл. 2.3.

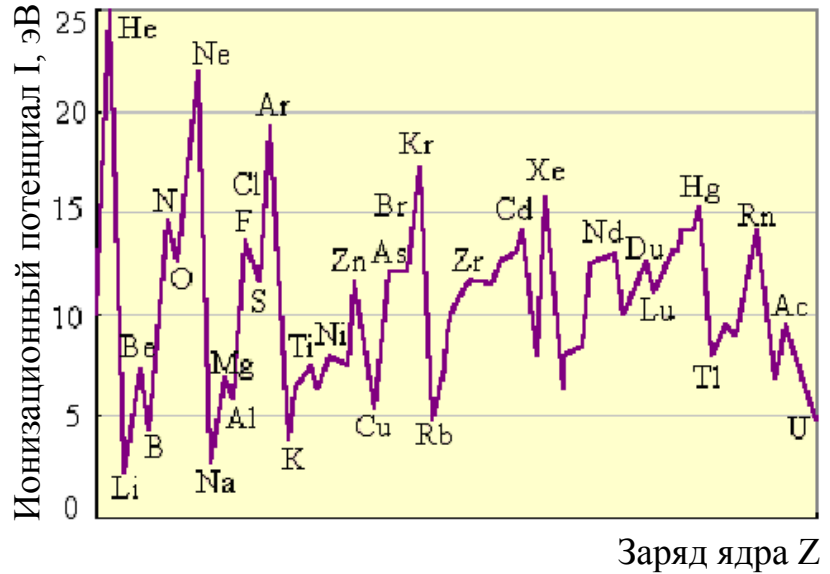


Рис. 2.2. Потенциалы ионизации нейтральных атомов

Таблица 2.3

Значение энергии сродства к электрону  $E$  для некоторых атомов

атом	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$E, \text{эВ}$	0,75	-0,22	0,8	-0,19	0,30	1,27	-0,21	1,47	3,45	-0,57

### Электроотрицательность.

Для решения вопросов о том, какой из атомов легче отдает или присоединяет электрон, учитывают обе характеристики: ионизационный потенциал и энергию сродства к электрону. Полусумма этих величин называется электроотрицательностью (ЭО). Учитывая сложность определения величины сродства к электрону, американский ученый Поллинг предложил вместо абсолютного значения ЭО использовать относительные значения (ОЭО). Он принял  $\text{ОЭО}_F = 4$ , тогда  $\text{ОЭО}_{Li} = 1$  и относительно их были вычислены ОЭО других элементов (см. табл. 2.4).

### Степень окисления.

**Степень окисления — заряд, возникающий на атомах при образовании химических соединений.** Степень окисления может иметь положительное, отрицательное и нулевое значения. В соединениях, состоящих из однородных атомов, степень окисления равна нулю. В соединениях, образованных из различных атомов, отрицательное значение

Таблица 2.4

## Значения ОЭО

степени окисления имеют те атомы, к которым смещена электронная плотность, положительную — атомы, электронная плотность которых смещена к другому атому. Фтор F никогда не имеет положительной степени окисления, во всех соединениях имеет отрицательную степень (-1). Степень окисления кислорода равна (-2), но бывает (-1) в пероксидных соединениях ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ ) и (+2) в соединении  $\text{OF}_2$ . Для водорода в большинстве соединений характерна степень окисления (+1), в гидридах металлов равна (-1).

Постоянную степень окисления имеют s-элементы 1, 2-й групп. Переменная степень окисления характерна для d-элементов. Максимальная степень окисления атомов совпадает с номером группы.

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

*Атомные и ионные радиусы.*

Вследствие волновой природы электронов атомы и ионы не имеют строго определенных границ, поэтому измерить абсолютные значения радиуса атома невозможно. Поэтому определяют условные радиусы атомов и ионов, связанные друг с другом химической связью в кристаллах. Значения ионных радиусов элементов приведены в табл. 2.5.

Атомные радиусы металлов в периодах с ростом порядкового номера элемента уменьшаются, т. к. при одинаковом числе электронных слоев возрастает заряд ядра и, следовательно, притяжение электронов. Наибольшее уменьшение наблюдается у элементов малых периодов, у которых происходит заполнение электронами внешнего энергетического уровня. В больших периодах у d- и f-элементов наблюдается более плавное уменьшение радиусов при увеличении заряда ядра атома. В пределах одной подгруппы радиусы элементов увеличиваются сверху вниз, поскольку увеличивается число энергетических уровней.

Ионные радиусы элементов

Радиус ионов отличается от радиуса атомов, т. к. они или лишились нескольких электронов, или их присоединили. Радиус положительно заряженных ионов меньше радиуса атомов, а радиус отрицательно заряженных ионов больше радиуса атомов.

Ионы конфигураций  $s^2p^6$  имеют больший радиус, чем ионы, имеющие  $d$ -электроны.

Радиус катионов меньше радиуса анионов для одного и того же атома.

### 2.6.2. Значение периодического закона

Открытие периодического закона Менделеева имеет огромное значение не только для химии, но и для других наук. Менделеев усовершенствовал и углубил наши познания и представления о структуре материи и ее физико-химических свойствах. Периодический закон обобщил и систематизировал богатейший, разрозненный, но накопленный к тому времени материал по свойствам элементов и их соединений. К моменту открытия закона было известно 63 элемента. Менделеев предсказал существование многих неизвестных к тому времени элементов и их свойства. И его предсказания блестяще сбылись.

Периодическим законом можно пользоваться для определения физико-химических свойств соединений, основанных на сопоставлении известных величин, для решения задач синтеза веществ с заданными свойствами; разработке новых материалов, в частности, полупроводниковых, и т. д.

Ион	r, нм	Ион	r, нм	Ион	r, нм
Ac <sup>3+</sup>	0,112	Ag <sup>+</sup>	0,115	Am <sup>3+</sup>	0,053
As <sup>3+</sup>	0,058	As <sup>5+</sup>	0,046	At <sup>7+</sup>	0,062
Au <sup>+</sup>	0,137	B <sup>3+</sup>	0,027	Ba <sup>2+</sup>	0,135
Be <sup>2+</sup>	0,045	Bi <sup>3+</sup>	0,103	Bk <sup>3+</sup>	0,083
Br <sup>-</sup>	0,196	C <sup>4+</sup>	0,015	Ca <sup>2+</sup>	0,10
Cd <sup>2+</sup>	0,095	Ce <sup>3+</sup>	0,101	Ce <sup>4+</sup>	0,087
Cf <sup>5+</sup>	0,095	Cl <sup>-</sup>	0,181	Cl <sup>7+</sup>	0,027
Cm <sup>3+</sup>	0,097	Co <sup>2+</sup>	0,074	Co <sup>3+</sup>	0,061
Cr <sup>3+</sup>	0,061	Cr <sup>6+</sup>	0,044	Cs <sup>+</sup>	0,167
Cu <sup>+</sup>	0,077	Cu <sup>2+</sup>	0,073	Dy <sup>3+</sup>	0,091
Er <sup>3+</sup>	0,089	Eu <sup>2+</sup>	0,117	Eu <sup>3+</sup>	0,095
F <sup>-</sup>	0,133	Fe <sup>2+</sup>	0,078	Fe <sup>3+</sup>	0,064
Fr <sup>-</sup>	0,180	Ga <sup>3+</sup>	0,062	Gd <sup>2+</sup>	0,094
Ge <sup>2+</sup>	0,073	Ge <sup>4+</sup>	0,053	H <sup>+</sup>	0,038
Hf <sup>4+</sup>	0,071	Hg <sup>+</sup>	0,119	Hg <sup>2+</sup>	0,102
Ho <sup>3+</sup>	0,090	I <sup>-</sup>	0,220	I <sup>7+</sup>	0,053
In <sup>3+</sup>	0,080	Ir <sup>3+</sup>	0,068	K <sup>+</sup>	0,138
La <sup>3+</sup>	0,103	Li <sup>+</sup>	0,076	Lu <sup>3+</sup>	0,086
Mg <sup>2+</sup>	0,072	Mn <sup>2+</sup>	0,083	Mn <sup>7+</sup>	0,046
Mo <sup>3+</sup>	0,069	Mo <sup>6+</sup>	0,059	N <sup>3-</sup>	0,146
N <sup>3+</sup>	0,016	N <sup>5+</sup>	0,013	Nb <sup>3+</sup>	0,072
Nb <sup>5+</sup>	0,064	Nd <sup>3+</sup>	0,098	Ni <sup>2+</sup>	0,069
Np <sup>6+</sup>	0,072	O <sup>2-</sup>	0,140	Os <sup>4+</sup>	0,063
Os <sup>6+</sup>	0,054	Os <sup>8+</sup>	0,039	P <sup>3+</sup>	0,044
P <sup>5+</sup>	0,038	Pa <sup>3+</sup>	0,104	Pa <sup>5+</sup>	0,078
Pb <sup>2+</sup>	0,119	Pb <sup>4+</sup>	0,077	Pd <sup>2+</sup>	0,086
Pd <sup>4+</sup>	0,061	Pm <sup>3+</sup>	0,097	Po <sup>4+</sup>	0,094
Po <sup>6+</sup>	0,067	Pr <sup>3+</sup>	0,099	Pr <sup>4+</sup>	0,085
Pt <sup>2+</sup>	0,080	Pt <sup>4+</sup>	0,062	Pu <sup>3+</sup>	0,100
Pu <sup>6+</sup>	0,071	Ra <sup>2+</sup>	0,148	Rb <sup>+</sup>	0,152
Re <sup>4+</sup>	0,063	Re <sup>7+</sup>	0,053	Rh <sup>3+</sup>	0,066
Rh <sup>5+</sup>	0,055	Ru <sup>3+</sup>	0,068	Ru <sup>5+</sup>	0,056
Ru <sup>8+</sup>	0,036	S <sup>2-</sup>	0,184	S <sup>4+</sup>	0,037
S <sup>6+</sup>	0,029	Sb <sup>3+</sup>	0,076	Sb <sup>5+</sup>	0,060
Sc <sup>3+</sup>	0,074	Se <sup>2-</sup>	0,198	Se <sup>4+</sup>	0,050
Se <sup>6+</sup>	0,028	Si <sup>4+</sup>	0,040	Sm <sup>3+</sup>	0,096
Sn <sup>4+</sup>	0,069	Sr <sup>2+</sup>	0,118	Ta <sup>3+</sup>	0,072
Ta <sup>5+</sup>	0,064	Tb <sup>3+</sup>	0,092	Tb <sup>4+</sup>	0,076
Tc <sup>4+</sup>	0,064	Tc <sup>7+</sup>	0,037	Te <sup>2-</sup>	0,221
Te <sup>4+</sup>	0,097	Te <sup>6+</sup>	0,054	Th <sup>4+</sup>	0,094
Ti <sup>3+</sup>	0,067	Ti <sup>4+</sup>	0,042	Tl <sup>+</sup>	0,150
Tl <sup>3+</sup>	0,088	Tm <sup>3+</sup>	0,088	U <sup>3+</sup>	0,102
U <sup>4+</sup>	0,089	U <sup>6+</sup>	0,073	V <sup>3+</sup>	0,064
V <sup>4+</sup>	0,053	V <sup>5+</sup>	0,035	W <sup>4+</sup>	0,066
W <sup>6+</sup>	0,042	Xe <sup>8+</sup>	0,048	Y <sup>3+</sup>	0,090
Yb <sup>3+</sup>	0,087	Zn <sup>2+</sup>	0,074	Zr <sup>4+</sup>	0,072

### 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ЕЕ РАЗНОВИДНОСТИ

#### 3.1. Основные характеристики химической связи

Учение о химической связи занимает центральное место в современной химии. Без понимания природы взаимодействия атомов нельзя понять многообразия химических соединений, причин их образования и реакционной способности. От характера сил, действующих между атомами элементов, зависят и свойства образующихся веществ: механические, оптические, электрические и т. д.

Открытие строения атома послужило толчком для создания различных новых теорий химической связи. Было совершенно ясно, что образование химической связи осуществляется только за счет электронов, окружающих атомное ядро. В 1916 г. Льюис и Лэнгмюр выдвинули так называемую октетную теорию химической связи, считая, что атом стремится окружить себя октетом электронов. Однако эта теория имела недостатки: нельзя было объяснить существование ионных соединений, вскрыть причины образования общей пары электронов, которые, обладая одинаковым зарядом, должны были бы отталкиваться.

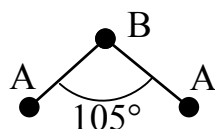
В 1919 г. Коссель предположил, что при взаимодействии двух атомов один из них отдает, а другой присоединяет электроны. При этом первый превращается в положительно заряженный ион, второй — отрицательно заряженный ион. Взаимное электростатическое притяжение образовавшихся ионов и приводит к образованию устойчивого соединения.

Развитие волновой механики атома создало основу современного учения о химической связи и строении молекул. Согласно современным представлениям она имеет электрическое происхождение, т. к. осуществляется посредством так называемых валентных электронов s-, p- и d-электронов и d-орбиталей у d-элементов.

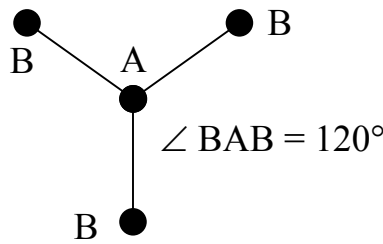
Химическая связь характеризуется следующими параметрами:

- длина связи ( $\text{\AA}$ ) — межъядерное расстояние, отвечающее устойчивому состоянию молекул, когда силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания и потенциальная энергия системы минимальна. Она определяется экспериментально;
- прочность связи или энергия связи — это количество энергии, затрачиваемой на разрыв связи, или количество энергии, которая выделяется при образовании связи. Энергия образования связи всегда отрицательна, поскольку при образовании химической связи энергия системы понижается. Энергия разрыва связи положительна, т. к. при разрыве связи энергия системы возрастает;
- валентные углы — углы между направлениями связи, зависят от природы атомов и характера связи.

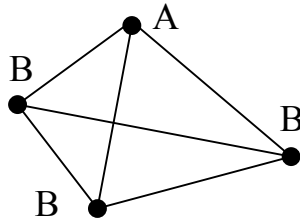
Двухатомные молекулы линейны  $A \bullet \text{---} \bullet B$ , трехатомные — могут быть и линейными  $A - B - A$ , и угловыми:



Четырехатомные могут быть плоскими (в форме треугольника)



и пирамидальные



В зависимости от характера распределения валентных электронов различают: ковалентную, ионную и металлическую связи.

### 3.2. Квантово-механическое объяснение ковалентной связи

Для описания химической связи в молекулах используют два метода: [метод валентных связей](#) (ВС) и [метод молекулярных орбиталей](#) (МО).

#### 3.2.1. Метод валентных связей

Основу метода ВС составляет положение, что связь между атомами осуществляется за счет образования электронных пар.

Рассмотрим эту теорию на примере молекулы  $H_2$ .

$H + H = H_2$ , выделяется 431 кДж.

Известно, что ядро свободного атома водорода окружает электронное облако шаровой симметрии (s-орбиталь). При сближении атомов водорода между ними возникают электростатические силы двух видов: силы притяжения между ядром одного атома и электронами второго; силы отталкивания между ядрами и между электронами.

Как показывают квантово-механические расчеты, энергия двух сближающихся атомов водорода в зависимости от спина изменяется по-разному (рис. 3.1).

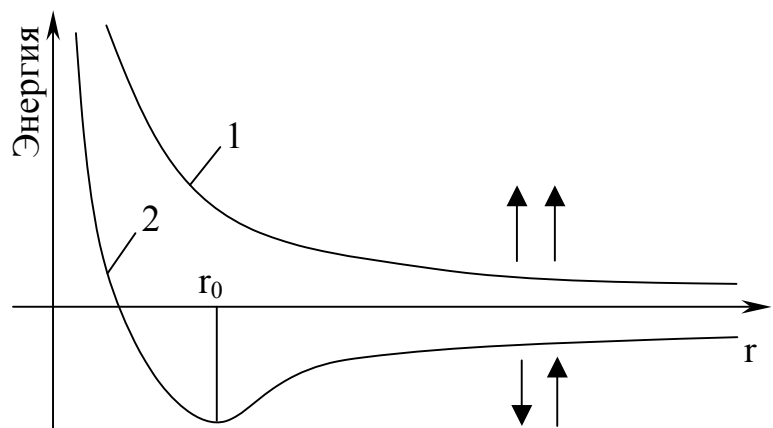


Рис. 3.1. Зависимость энергии системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния между ядрами  $r$ : 1 — параллельные спины электронов; 2 — антипараллельные спины электронов



При сближении 2-х атомов с параллельным направлением спинов их суммарная энергия возрастает (кривая 1). В этом случае между атомами нарастают силы отталкивания и химическая связь не возникает.

При противоположно направленных спинах сближение атомов до некоторого расстояния  $r_0$  сопровождается уменьшением энергии системы (кривая 2). При  $r = r_0$  система обладает наименьшей потенциальной энергией, т. е. находится в наиболее устойчивом состоянии, дальнейшее сближение атомов вновь приводит к увеличению энергии системы. Уменьшение энергии при  $r = r_0$  связано с образованием молекулы  $H_2$  — системы энергетически более выгодной по сравнению с изолированными атомами.

Вместе с изменением энергии происходит изменение плотности электронных облаков. Если бы при сближении атомов, у которых максимальная электронная плотность находится на расстоянии  $0,529 \text{ \AA}$  от ядра, электронные облака не проникали друг в друга, то длина связи должна была бы быть  $1,06 \text{ \AA}$  ( $0,529 \times 2$ ).

Экспериментальные данные показывают, что в действительности в молекуле  $H_2$  длина связи равна  $0,74 \text{ \AA}$  (рис. 3.2). Это доказывает, что при возникновении химических связей происходит перекрывание электронных облаков, приводящее к увеличению электронной плотности между ядрами атомов водорода.

Увеличение электронной плотности приводит к возрастанию сил притяжения между ядрами, т. е. к образованию связи.

Такая двухцентровая двухэлектронная связь называется ковалентной.

#### Основные положения метода ВС:

- химическую связь образуют два электрона с противоположно направленными спинами, при этом происходит перекрывание электронных облаков, между атомами возникает зона со значительной электронной плотностью, что приводит к минимуму потенциальной энергии;
- связь происходит в том направлении, в котором это перекрывание максимально;
- ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются электронные облака.

По методу ВС за счет перекрывания s-электронных облаков объясняется образование молекулы водорода (см. также рис. 3.2),

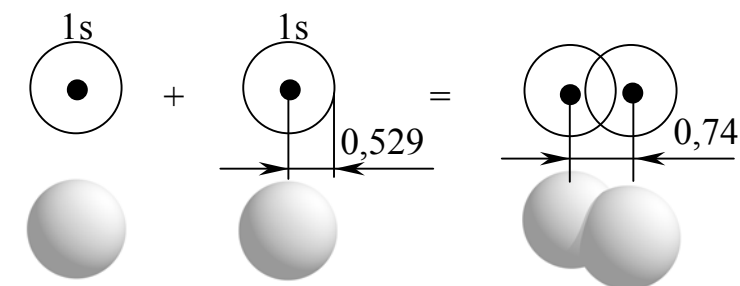
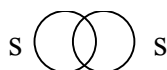
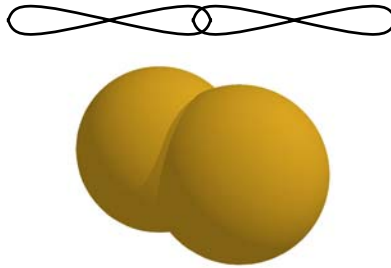


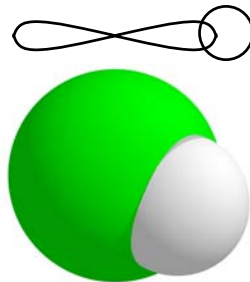
Рис. 3.2. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы водорода



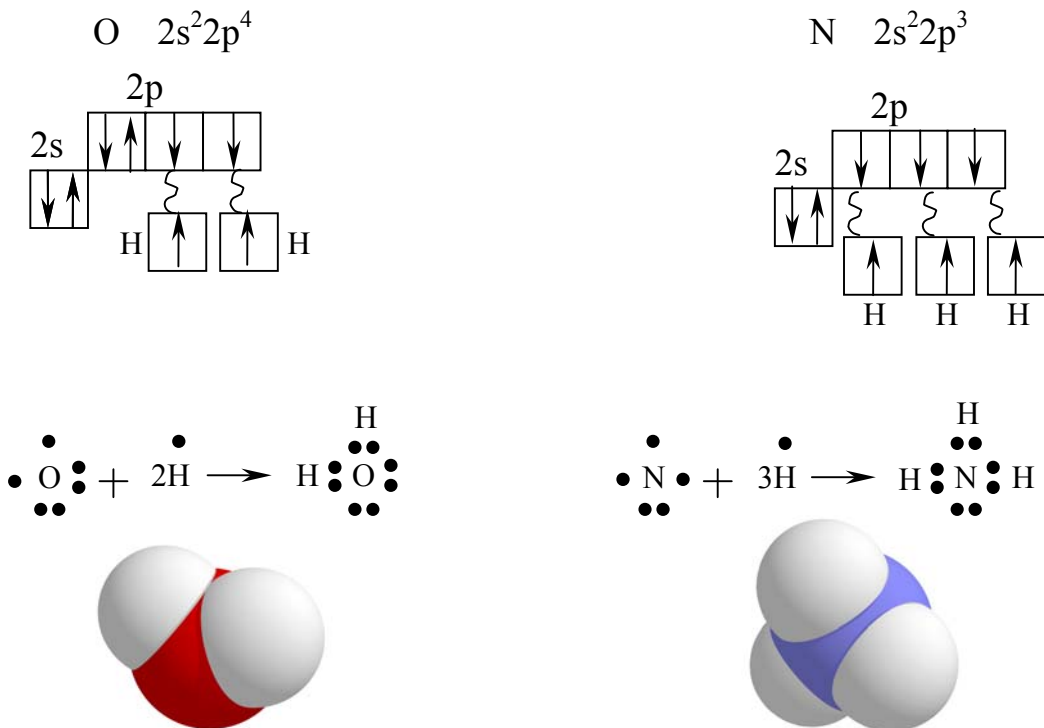
а за счет перекрывания p-облаков образуется молекула F<sub>2</sub>.



При перекрывании s-облака атома водорода H и p-облака атома хлора Cl образуется молекула HCl

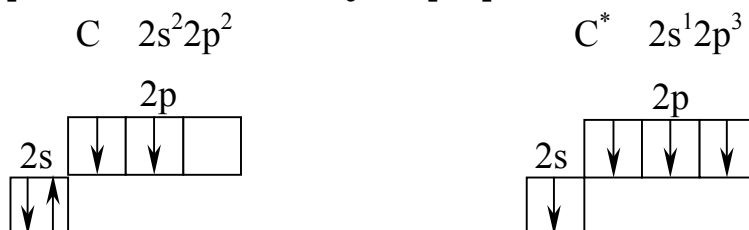


Так как пребывание двух электронов с противоположно направленными спинами в поле двух ядер энергетически более выгодно, чем пребывание в поле действия только своего ядра, то в образовании ковалентной связи принимают участие все имеющиеся одноэлектронные облака. Например, атомы кислорода и азота соединяются с 2-мя и 3-мя соответственно атомами водорода в молекулах H<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub>.



Как видно из примеров, спаривание происходит так, чтобы наружный слой был заполнен полностью, т. е. был похож на наружный слой ближайшего инертного элемента.

В ряде случаев число неспаренных электронов может увеличиваться в результате возбуждения атома, при котором двухэлектронное облако распадается на одноэлектронное. Например, у атома углерода С на внешнем энергетическом уровне находится два неспаренных р-электрона. При переходе атома углерода в возбужденное состояние происходит распаривание электронов, находящихся на 2s-подуровне, один из них переходит на свободную 2p-орбиталь.



В образовании химических связей может участвовать четыре электрона. В результате образуются различные химические соединения.

Возбуждение атомов до нового валентного состояния требует затраты энергии. Поэтому распаривание происходит лишь в тех случаях, когда:

- затрата энергии компенсируется энергией, выделяемой при образовании дополнительных связей;
- имеются свободные орбитали в пределах одного энергетического уровня.

Если возбуждение атома, приводящее к увеличению числа неспаренных электронов, связано с очень большими затратами энергии и эти затраты не компенсируются энергией, выделяющейся при образовании новых связей, тогда такой процесс становится невыгодным. Например, у кислорода, фтора.

Таким образом, ковалентная связь может возникать за счет образования общей электронной пары из двух электронов с противоположно направленными спинами.

### 3.2.2. Метод молекулярных орбиталей

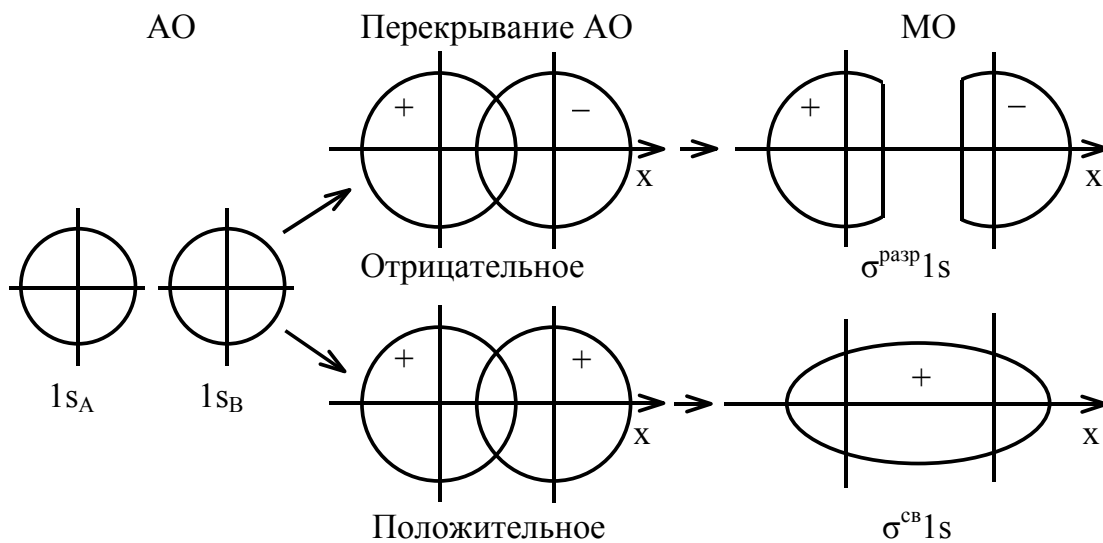
Метод ВС, достаточно хорошо описывающий структуру и свойства большинства простых и сложных веществ, имел, однако, и ряд недостатков, в частности, не объяснял определенной роли отдельных электронов в образовании связи, например, не объяснял существования во многих молекулах ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) неспаренных электронов. Согласно метода ВС в молекулах  $\text{O}_2$  и  $\text{B}_2$  не должно быть неспаренных электронов. Однако исследование их магнитных свойств показало, что эти вещества парамагнитны. Попытки усовершенствовать метод ВС не всегда удавались. Более удовлетворительные результаты получил другой метод, предложенный Р. Маликеном, получившим в 1966 г. Нобелевскую премию. Этот метод получил название метода МО.

### Основные положения метода МО:

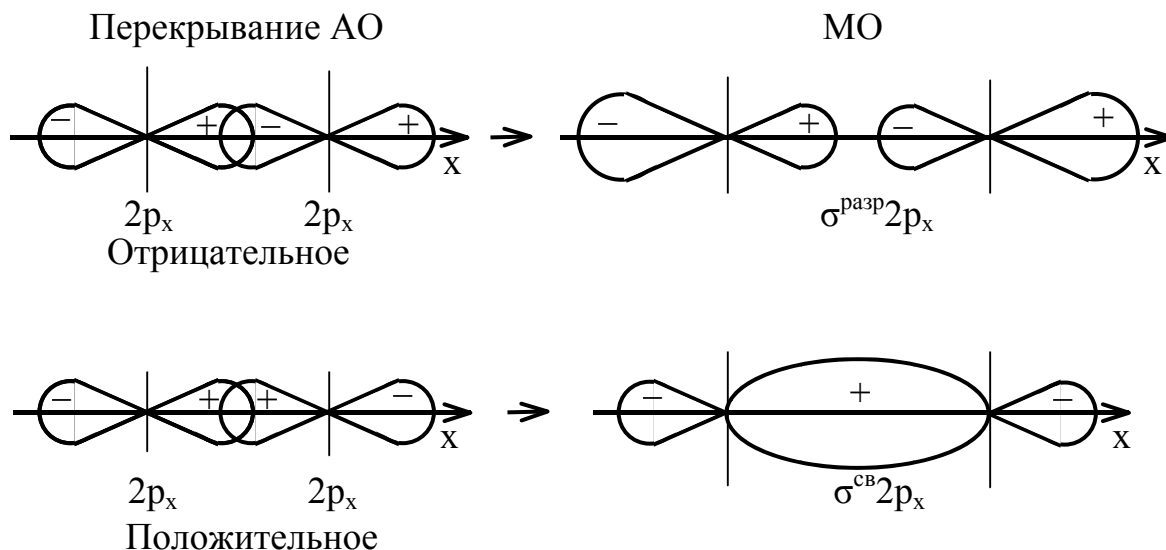
- молекула рассматривается как единое целое и все электроны в ней обобществлены;
- подобно тому, как в атоме каждому электрону соответствует АО, в молекуле — МО;
- для того, чтобы атомные орбитали могли образовать молекулярные, они должны иметь близкие значения энергии, одинаковую симметрию относительно линии связи и перекрываться в заметной степени;
- распределение электронов по МО подчиняются тем же квантово-механическим законам: принципам минимальной энергии, запрета Паули, правилу Хунда.

Молекулярные орбитали более сложные по форме, чем атомные. В простейшем приближении их можно представить как результат линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Иными словами, их образование можно представить как сложения и вычитания комбинируемых атомных орбиталей. При сложении атомных орбиталей с одинаковым знаком волновой функции образуется двухцентровая молекулярная орбиталь с повышенной электронной плотностью в пространстве между ядрами, что способствует уменьшению энергии в системе. Такую молекулярную орбиталь называют связывающей. При вычитании атомных орбиталей образуется двухцентровая молекулярная орбиталь с пространственным разрывом между ядрами, электронная плотность концентрируется за ядрами. Энергия в системе возрастает. Такие МО называют разрыхляющими.

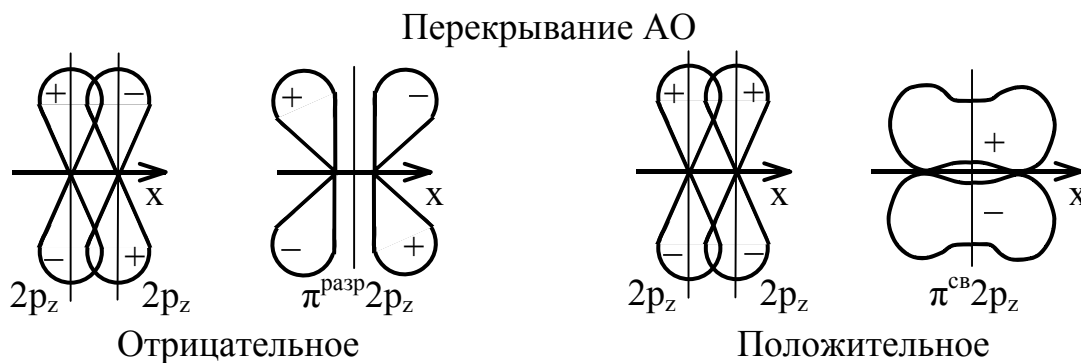
Формы связывающих и разрыхляющих МО зависят от формы АО. Молекулярные орбитали, полученные линейной комбинацией s-АО обозначаются  $\sigma_s^{CB}$  и  $\sigma_s^P$ .



Ниже схематически показаны молекулярные орбитали, полученные линейной комбинацией  $p_x$ -АО. Они обозначаются  $\sigma_{p_x}^{CB}$  и  $\sigma_{p_x}^P$ .



Молекулярные орбитали, полученные линейной комбинацией  $p_y$  ( $p_z$ )-АО обозначаются  $\pi_{p_y}^{CB}$  ( $\pi_{p_z}^{CB}$ ) и  $\pi_{p_y}^P$  ( $\pi_{p_z}^P$ ) и представлены ниже.



Далее связывающие орбитали обозначаются без индекса (св), а разрыхляющие обозначаются звездочкой (\*).

Согласно квантово-механическим законам и спектроскопическим данным МО двухатомных молекул по энергии располагаются следующим образом:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x$$

Однако, при энергетической близости  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей электроны на  $\sigma 2s$  и  $\sigma 2p_x$ -орбиталях взаимно отталкиваются и поэтому  $\pi^{CB} 2p_y$ - и  $\pi^{CB} 2p_z$ -орбитали энергетически более выгодны, чем  $\sigma^{CB} 2p_x$ . С увеличением порядкового номера элемента и возрастанием заряда ядра атома (с VI по VIII группы) последовательность восстанавливается.

Образование МО из АО обычно изображают в виде энергетической диаграммы (рис. 3.3).

Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных орбиталей двухатом-

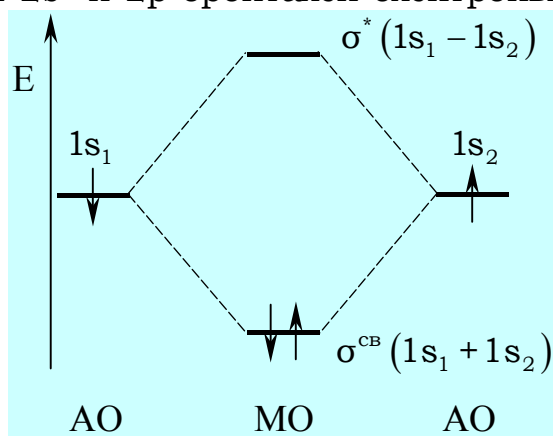


Рис. 3.3. Энергетическая диаграмма АО и МО водорода

р

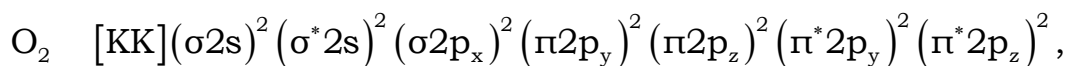
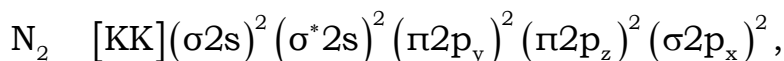
ерекрывание 1s-орбиталей у атомов элементов 2-го периода незначительно и участием 1s-электронов в образовании связей можно пренебречь, т. е. рассматривать внутренние электроны как несвязывающие.

В методе МО понятие валентности теряет смысл, вводится понятие порядок связи, определяемое как полуразность числа связывающих и разрыхляющих электронов:

$$n_{\text{св}} = \frac{\sum e^{\text{св}} - \sum e^*}{2}$$

В соответствии с вышесказанным сведения об энергии, длине и порядке связи некоторых молекул и молекулярных ионов элементов 2-го периода приведены в табл. 3.1, из которой видно наличие неспаренных электронов в молекулах  $\text{B}_2$ ,  $\text{O}_2$  и молекулярных ионов  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ . Соединения с близкими значениями порядка связи имеют и близкие значения энергии диссоциации.

Распределение валентных электронов по МО позволяет записать электронные формулы молекул, например,



где К — электронная конфигурация К-слоя.

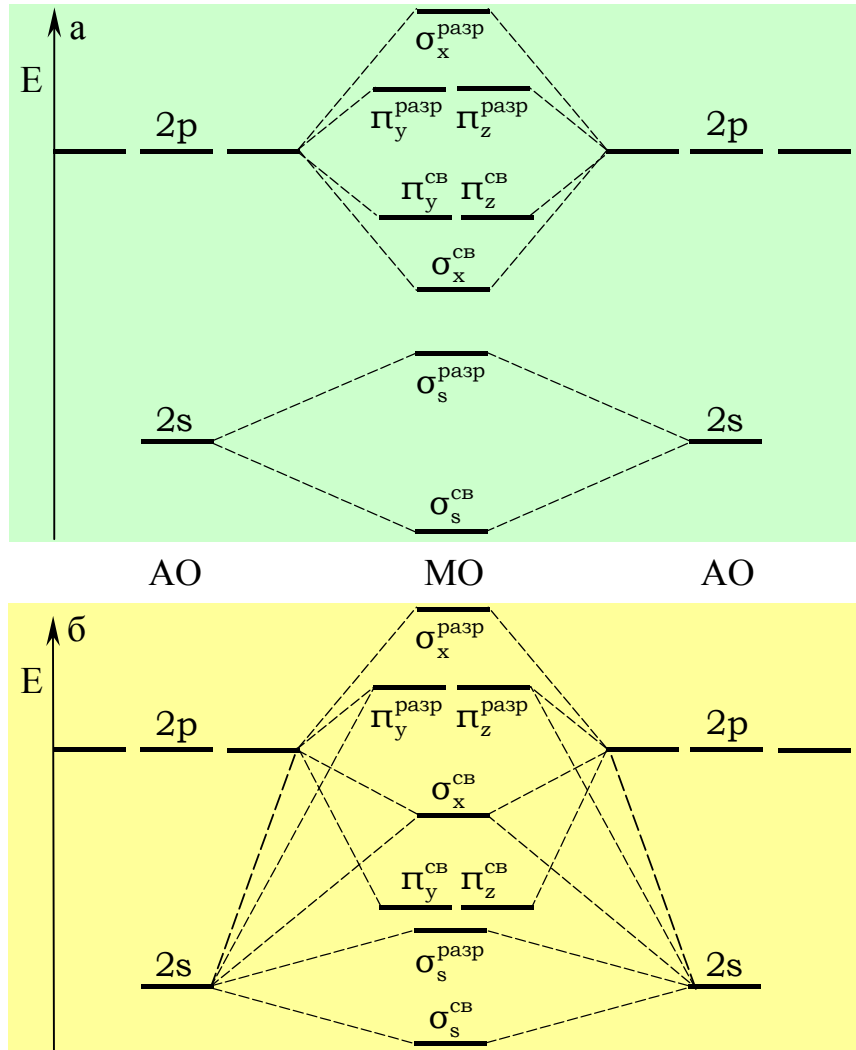


Рис. 3.4. Энергетическая диаграмма уровней двухатомных молекул элементов 2-го периода при значительном (а) и незначительном (б) энергетическом различии 2s- и 2p-орбиталей

Таблица 3.1

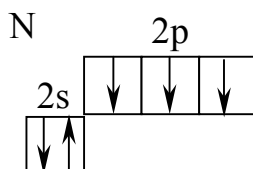
Сведения об энергии, длине и порядке связи гомоядерных молекул элементов 2-го периода

	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
$\sigma_x^{\text{разр}}$	—	—	—	—
$\pi_y^{\text{разр}} \pi_z^{\text{разр}}$	— —	— —	— —	— —
$\sigma_x^{\text{св}}$	—	—	↑↓	↑↓
$\pi_y^{\text{св}} \pi_z^{\text{св}}$	↑ — —	↑↓ — —	↑↓ — —	↑↓ — —
$\sigma_s^{\text{разр}}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_s^{\text{св}}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Порядок связи	1	2	3	2,5
Межъядерное расстояние, нм	0,159	0,131	0,110	0,112
Энергия диссоциации, кДж/моль	288,4	627,0	940,0	828,0
	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	(Ne <sub>2</sub> )
$\sigma_x^{\text{разр}}$	—	—	—	↑↓
$\pi_y^{\text{разр}} \pi_z^{\text{разр}}$	↑ — —	↑ — —	↑↓ — —	↑↓ — —
$\pi_y^{\text{св}} \pi_z^{\text{св}}$	↑↓ — —	↑↓ — —	↑↓ — —	↑↓ — —
$\sigma_x^{\text{св}}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_s^{\text{разр}}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_s^{\text{св}}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Порядок связи	2,5	2	1	0
Межъядерное расстояние, нм	0,112	0,121	0,142	-
Энергия диссоциации, кДж/моль	629,0	494,0	159,0	-

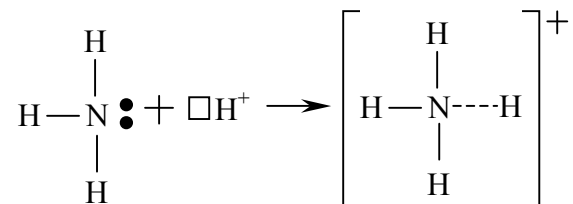
### 3.2.3. Донорно-акцепторная связь

Ковалентная связь во многих случаях может возникнуть и за счет спаренных электронов, имеющих во внешнем электронном слое одного атома и свободной орбитали второго атома. Такая связь называется донорно-акцепторной.

Рассмотрим на примере взаимодействие молекулы NH<sub>3</sub> с ионом водорода H<sup>+</sup>. Атом азота имеет на внешнем электронном слое два спаренных и три неспаренных электрона.



Неспаренные электроны атома азота образуют три электронные пары с электронами атомов водорода. У атома азота остается неподделенная пара электронов  $2s^2$ , т. е. два электрона с противоположно направленными спинами на одной атомной орбитали. Атомная орбиталь иона водорода не содержит электрона (вакантная орбиталь). При сближении молекулы  $\text{NH}_3$  и иона водорода происходит взаимодействие неподделенной пары электронов атома азота и вакантной орбитали иона водорода. Неподделенная пара электронов становится общей для двух атомов (азота и водорода) и возникает химическая связь. Донор (азот) представляет неподделенную пару, акцептор (ионы водорода) — свободную орбиталь. Обозначая неподделенную пару двумя точками, вакантную орбиталь квадратом, а связи черточками, можно представить образование иона аммония следующей схемой:



Аналогичным образом в водном растворе кислоты происходит взаимодействие катиона водорода  $\text{H}^+$  (протона) и с молекулами воды  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

### 3.3. Основные свойства ковалентной связи

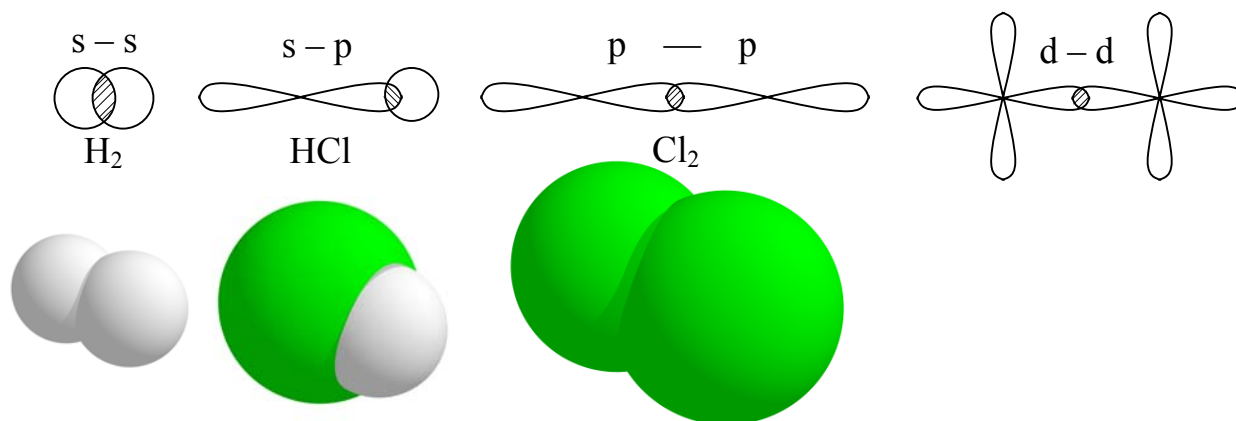
Ковалентная связь характеризуется следующими свойствами:

**Насыщаемость** — способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Вследствие насыщаемости молекулы имеют определенный состав, например  $\text{H}_2$  или  $\text{HCl}$ , но не  $\text{H}_3$  или  $\text{H}_2\text{Cl}$ . Каждая связь образуется электронами с противоположной ориентацией спинов. Поэтому взаимодействие  $\text{H}_2$  еще с одним атомом водорода будет характеризоваться отталкиванием, т. к. спин его электрона окажется параллельно спину одного из спаренных электронов.

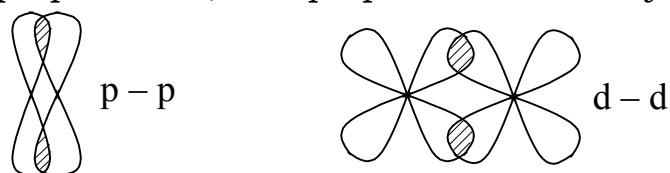
**Направленность.** Как уже говорилось, образование ковалентной связи является результатом перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов. Но такое перекрывание возможно лишь при определенной взаимной ориентации электронных облаков; при этом область перекрывания облаков располагается в определенном направлении по отношению к взаимодействующим атомам. Таким образом, ковалентная связь характеризуется направленностью (т. е. свойство, определяющее геометрию молекулы). В зависимости от способа перекрывания электронных облаков различают  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связи.

$\sigma$ -связь возникает вдоль оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Например, простейший случай образования молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ .





$\pi$ -связь осуществляется при перекрывании электронных облаков по обе стороны линии соединения атомов. Она может возникнуть при перекрывании  $p-p$ -орбиталей,  $d$ - и  $p$ -орбиталей или двух  $d$ -орбиталей.



$\pi$ -связь менее прочна, чем  $\sigma$ -связь.

$\delta$ -связь возникает при перекрывании всех 4-х облаков  $d$ -орбиталей, расположенных в параллельных плоскостях.

Таким образом  $s$ -электроны участвуют в образовании  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей,  $d$ -электроны — в образовании  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связей. Еще более разнообразны способы взаимодействия  $f$ -электронов. Происходит наложение  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей и образуются двойные и тройные связи.

**Гибридизация.** Часто в образовании ковалентных связей участвуют различные атомные орбитали одного и того же атома (например  $s$ - и  $p$ -орбитали). Но так как форма их различна, то, казалось бы, что эти связи должны обладать различной прочностью. Однако экспериментальные данные показывают, что по прочности они не отличаются. Объяснение этого факта было предложено Слейтером и Поллингом с помощью теории гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой теории при образовании молекул происходит изменение энергии и формы атомных орбиталей. Вместо неравноценных  $s$  и  $p$ -орбиталей образуются гибридные (смешанные) орбитали, имеющие одинаковую энергию и форму. Гибридизация (смещение) электронных облаков происходит во всех случаях, когда в образовании связей у данного атома участвуют электроны различных подуровней, не очень сильно отличающиеся по энергии.

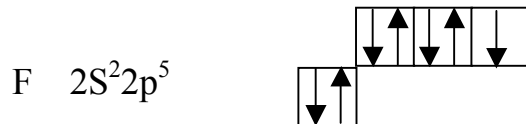
Гибридизированные облака имеют вытянутую форму (большую электронную плотность) по одну сторону от ядра и минимальную — по другую.



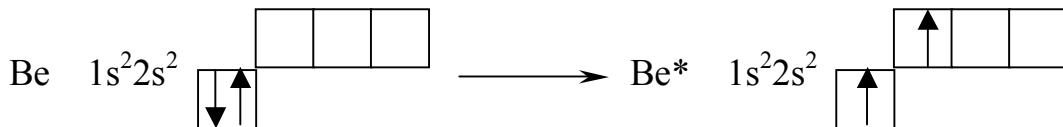
Асимметричность гибридного облака способствует более сильному перекрыванию его с электронными облаками других атомов. Благодаря этому упрочняются связи и понижается энергия молекулы.

Различают три случая гибридизации:

**sp-гибридизация.** Участвуют s и p-электроны, что приводит к образованию двух гибридных облаков, расположенных друг относительно друга под углом  $180^\circ$ . Следовательно, молекулы этого типа линейны. Примером такой гибридизации является образование молекулы  $\text{BeF}_2$ . У атома фтора на внешнем слое находится один неспаренный электрон.



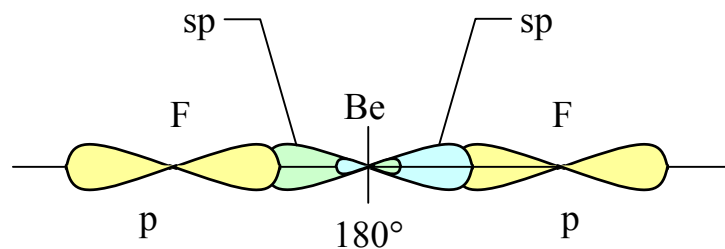
Бериллий в невозбужденном состоянии неспаренных электронов не имеет. Чтобы участвовать в образовании связей он должен перейти в возбужденное состояние.



Образовавшийся  $\text{Be}^*$  имеет два неспаренных электрона, электронное облако одного из них отвечает состоянию 2s, другого — 2p, которые в действительности образуют две равноценные гибридные орбитали (sp-орбитали).



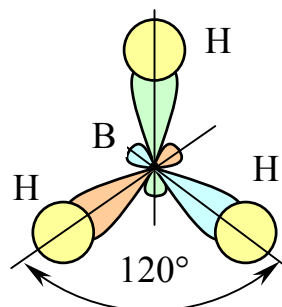
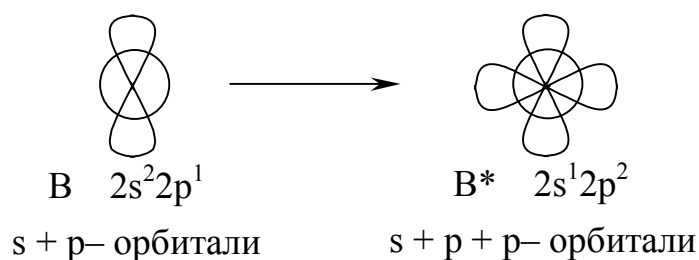
Молекула  $\text{BeF}_2$  представляет собой



Гибридные облака располагаются таким образом, чтобы взаимодействие между электронами было минимальным, т. е. как можно дальше друг от друга. Поэтому при sp-гибридизации электронные облака располагаются в противоположном направлении ( $180^\circ$ ).

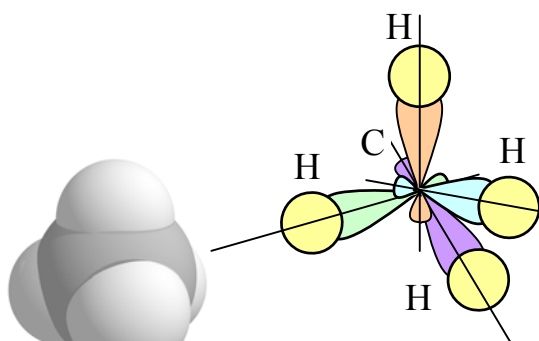
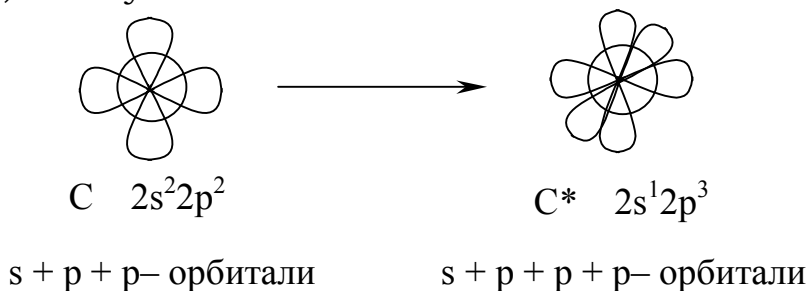
Энергия, которая выделяется при образовании этой связи, значительно больше, чем суммарные затраты на возбуждение и гибридизацию их атомных орбиталей;

**sp<sup>2</sup>-гибридизация** происходит при смешении одного s и двух p-облаков. В этом случае образуются три равноценных гибридных облака, расположенные под углом  $120^\circ$ , например  $\text{BH}_3$ .

Молекула  $\text{BH}_3$ 

**$sp^3$ -гибридизация:** участвуют одна s и три p-орбитали. Образуются в этом случае четыре гибридных облака, ориентированных в пространстве к четырем вершинам тетраэдра, т.е. под углом  $109^\circ 28'$

Например, молекула  $\text{CH}_4$

Молекула  $\text{CH}_4$ 

**Полярность связи.** В зависимости от характера распределения электронной плотности в пространстве между ядрами различают полярные и неполярные молекулы. Если двухатомная молекула состоит из атомов одного элемента, например  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , т. е. каждое электронное облако, химическая связь в котором образована общей парой электронов, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. В этом случае ковалентная связь называется неполярной.



Если же двухатомная молекула состоит из атомов различных элементов, то электронное облако смещено в сторону одного из атомов. В таком случае ковалентная связь называется полярной. Это объясняется различной ЭО атомов. Смещение электронного облака или электронной плотности к более электроотрицательному атому и определяет полярность связи. Например, в HCl электронное облако смещено к атому Cl, вследствие чего на атоме H возникает эффективный положительный заряд + $\delta$ , на Cl – $\delta$  (HCl +0,17 и –0,17).



Таким образом, полярные молекулы являются диполями, т. е. системами, состоящими из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов, находящихся на некотором расстоянии друг от друга, называемым длиной диполя ( $l$ ). Полярность такой молекулы определяется величиной дипольного момента ( $\mu$ ):

$$\mu = l \cdot q,$$

где  $q$  — величина электрического заряда;

Дипольный момент — величина векторная, обычно принято считать вектор направленным от положительного конца диполя к отрицательному.

Молекула тем более полярна, чем больше смещена общая электронная пара к одному из атомов, т. е. чем выше эффективные заряды и чем больше длина диполя. Поэтому в ряду молекул, имеющих сходное строение, дипольный момент возрастает по мере увеличения разности электроотрицательностей атомов, образующих молекулу.

В многоатомных молекулах дипольные молекулы складываются из дипольных моментов отдельных связей и представляют собой векторную сумму дипольных моментов всех связей и неподеленных пар. Результат сложения зависит от структуры молекулы. В зависимости от расположения и симметрии отдельных связей может быть частичная или полная компенсация дипольных моментов молекулы. Например молекула CO<sub>2</sub>

имеет симметричное линейное строение  $O = C = O$ .

Поэтому, хотя отдельные связи  $C = O$  и имеют сильно полярный характер, вследствие взаимной компенсации их дипольных моментов, молекула  $CO_2$  в целом неполярна ( $\mu = 0$ ). По этой же причине неполярны молекулы, имеющие форму плоского треугольника ( $BF_3$ ), высокосимметричные тетраэдрические (например, молекула четырёххлористого углерода  $CCl_4$ ), квадратные и циклические молекулы.



Напротив, в угловых, пирамидальных молекулах компенсация дипольных моментов отдельных связей не происходит и молекулы полярны. Например, в молекуле  $H_2O$  полярные связи  $O - H$  расположены под углом  $\sim 104^\circ$ , их дипольные моменты не компенсируются и молекула воды является полярной ( $\mu \neq 0$ ).



Аналогичным образом дипольными являются молекулы аммиака  $NH_3$ , фтороводорода  $HF$ , монооксида углерода  $CO$  (угарного газа).

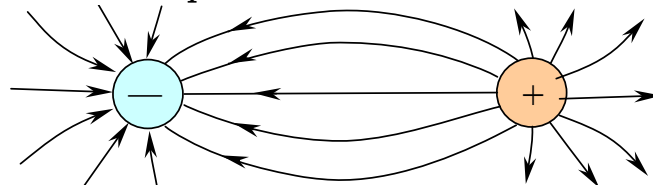


### 3.4. Ионная связь

Природу ионной связи можно объяснить с позиции электростатической теории химической связи. Согласно этой теории, химическое взаимодействие трактуется как процесс образования ионов и последующего их электростатического взаимодействия. Способность элементов образовывать простые ионы обуславливается электронной структурой, ее можно оценить величиной потенциалов ионизации и энергией сродства атомов к электрону. Элементы, которые отдают электроны и превращаются в положительно заряженные ионы, называются катионами. Разумеется, что катионы легче всего образуют элементы с малым потенциалом ионизации, а именно, щелочные и щелочноземельные элементы. Элементы, которые присоединяют электроны и превращаются в отрицательно заряженные ионы, называются анионами.

При образовании молекулы между катионами и анионами возникает электростатическое взаимодействие. Соединения с ионной связью легче всего образуются при взаимодействии щелочных и щелочноземельных металлов с галогенами. Однако в этом случае также можно говорить лишь о преимущественном проявлении ионной связи.

Основные свойства ионной связи: ненаправленность и ненасыщенность. Ионы можно представить, как заряженные шары, силовые линии создаваемых ими электрических полей равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве. Поэтому каждый ион может притягивать к себе противоположно заряженный ион по любому направлению, т. е. ионная связь ненаправленная.



Поэтому взаимодействие этих ионов не может привести к полной взаимной компенсации их силовых полей (ненасыщение). Таким образом в случае ненасыщенной и ненаправленной ионной связи энергетически выгодно, когда каждый ион был окружен максимальным числом ионов противоположного знака. **Число ионов — ближайших соседей, окружающих данный ион в кристалле, называется координационным числом (к.ч.).** Из-за отталкивания одноименных ионов устойчивость системы достигается лишь при определенной взаимной координации ионов. Величина координационного числа не зависит от электронной структуры атомов, а определяется соотношением:  $r_{\text{кат}}/r_{\text{аниона}}$  :

При  $r_{\text{кат}}/r_{\text{аниона}}$  0,41 – 0,73 — октаэдр., к.ч. = 6,

$r_{\text{кат}}/r_{\text{аниона}}$  0,73 – 1,37 — куб., к.ч. = 8,

$r_{\text{кат}}/r_{\text{аниона}}$  0,41 – 0,28 — тетраэдр., к.ч. = 4.

Например,

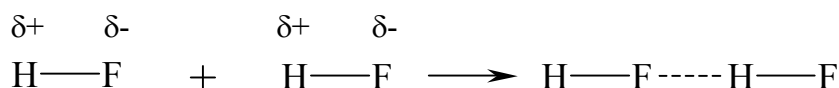
NaCl  $r_{\text{Na}^+} = 0,98$ ,  $r_{\text{Cl}^-} = 1,81$ ;  $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0,54$ , следовательно к.ч. = 6.

CsCl  $r_{\text{Cs}^+} = 1,65$ ,  $r_{\text{Cl}^-} = 1,81$ ;  $r_{\text{Cs}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0,91$ , следовательно к.ч. = 8.

### 3.5. Водородная связь

Водородной связью называется дополнительная связь, осуществляемая между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом другой молекулы, характеризующимся большой электроотрицательностью, например, атомом фтора, кислорода, азота, серы. Положительно заряженный ион водорода обладает уникальными свойствами: очень малым размером и отсутствием внутренних электронных слоев, поэтому он может проникать в электронную оболочку отрицательно поляризованного атома соседней молекулы.

Рассмотрим образование водородной связи при взаимодействии двух молекул фтористого водорода. В молекуле HF электронное облако, первоначально принадлежавшее атому водорода, сильно смещается к атому фтора. В результате атом фтора приобретает значительный эффективный отрицательный заряд, а ядро атома водорода с внешней стороны почти лишено электронного облака (протон). Между протоном атома водорода и отрицательно заряженным атомом фтора соседней молекулы возникает электростатическое притяжение, что и приводит к образованию водородной связи.



Таким образом, атом водорода в полученном димере связан с двумя атомами фтора одной ковалентной связью и одной водородной связью. Аналогичным образом возникает водородная связь и между молекулами воды (рис. 3.5).

Эта связь менее прочная, чем ковалентная. Благодаря водородной связи

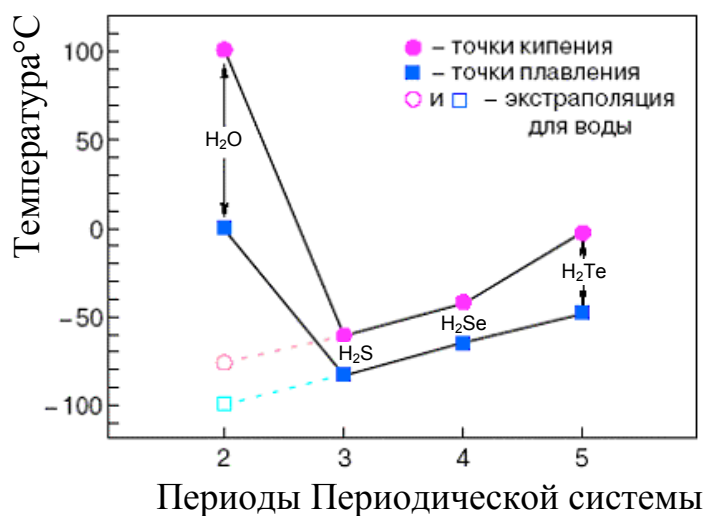


Рис. 3.6. Температуры плавления и кипения в изоэлектронном ряду гидридов VI группы периодической таблицы. Пунктиром показана экстраполяция зависимостей

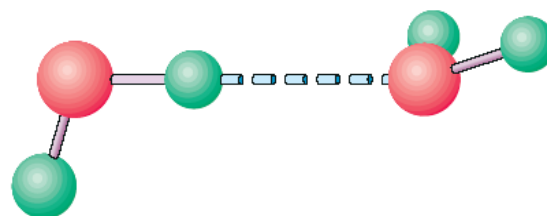
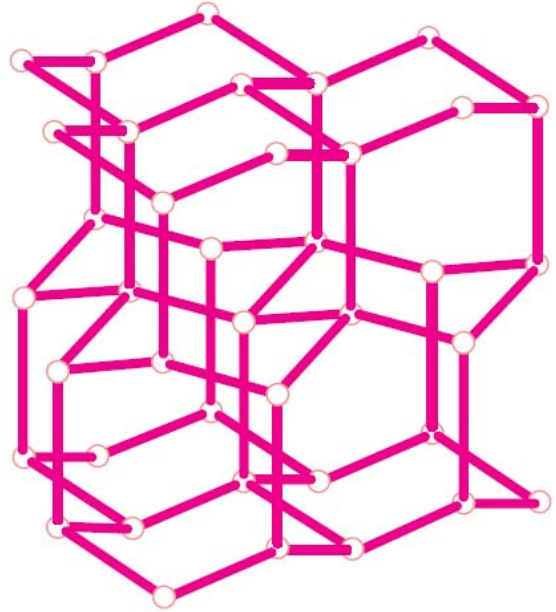


Рис. 3.5. Водородная связь между молекулами воды

молекулы соединяются в ассоциаты (димеры, тримеры и т. д.), затрудняющие их отрыв друг от друга, и служит причиной аномально высоких температур плавления и кипения таких веществ как HF, H<sub>2</sub>O по сравнению с другими соединениями этого типа (рис. 3.6).

Водородная связь играет важную роль в процессах кристаллизации (рис. 3.7), раство-



### 3.6. Металлическая связь

Изучение физико-химических свойств металлов показало, что это, при комнатной температуре, в основном, твердые вещества (исключая Hg), обладающие высокими значениями электро- и теплопроводности. Это обусловлено наличием в них электронов проводимости, свободно передвигающихся по кристаллу. У металлов кристалл состоит из одинаковых атомов, следовательно, между ними не могут возникнуть силы электростатического взаимодействия, обеспечивающие металлическую связь, подобно ионной. Нельзя также объяснить существование металлического состояния с точки зрения ковалентной связи, при которой каждый атом связан с каждым из своих соседей общей парой валентных электронов. Наиболее типичными металлами являются элементы первых 3-х групп, при этом число валентных электронов у них невелико — 1 – 3, реже 4, поэтому они могли бы установить ковалентную связь только с 2 – 3-мя соседними атомами, в то время как в подавляющем большинстве металлических кристаллов координационное число равно 8 – 12.

Какие же силы действуют при металлической связи? При конденсации паров металлов в жидкое или твердое состояние атомы сближаются настолько близко, что электронные облака существенно перекрываются. Вследствие этого валентные электроны могут переходить с одного атома на другой и могут довольно свободно перемещаться по всему объему. Таким образом, валентные электроны нельзя считать связанными с одним или двумя атомами, они являются общими для всего объема металла. По-

Рис. 3.7. Фрагмент структуры льда. Кружками обозначены молекулы воды, соединяющие их стержни — водородные связи; показаны только связи, соединяющие изображённые на рисунке молекулы



этому их часто называют обобщественными или коллективизированными.

Свобода их движения внутри кристалла и их большое число в единице объема позволяют провести некоторую аналогию между свойствами валентных электронов в металле и свойствами молекул газа: и те и другие могут свободно перемещаться по всему объему (для газа — это объем сосуда, для электронов — объем кристалла). Поэтому для обозначения совокупности валентных электронов пользуются термином «электронное облако» или «электронный» газ.

Электронное облако является общим для всего кристалла, оно связывает большое число ионов металла. Если бы этого цементирующего действия не было, одноименно заряженные ионы металла должны были бы под действием кулоновских сил отталкивания удалиться друг от друга.

Под влиянием двух противоположных сил: стягивающего действие коллективизированных электронов и сил отталкивания — ионы металла в кристалле располагаются на некотором равновесном расстоянии друг от друга, соответствующем минимальной потенциальной энергии системы.

### 3.7. Межмолекулярное взаимодействие

Когда вещество находится в газообразном состоянии, тогда образующие его частицы хаотически движутся и находятся на больших (в сравнении с их собственными размерами) расстояниях друг от друга. Вследствие этого силы взаимодействия между ними пренебрежимо малы.

Иначе обстоит дело, когда вещество находится в конденсированном состоянии — в жидком или твердом. Здесь расстояния между частицами малы и силы взаимодействия между ними велики.

Силы, удерживающие частицы жидкости или твердого тела друг около друга, имеют электрическую природу. В данном случае речь будет идти о веществах с молекулярной структурой, т. е. когда в частицах, находящимися в узлах кристаллической решетки, являются молекулы и между этими молекулами существует межмолекулярное взаимодействие. Эти силы называются остаточными или Ван-дер-Ваальсовыми силами и складываются из трех видов: ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий.

1. **Ориентационное взаимодействие.** Если вещество состоит из полярных молекул, например  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ , то в конденсированном состоянии эти молекулы ориентированы так, что силы притяжения преобладают

над силами отталкивания вследствие того, что соседние молекулярные диполи ориентируются друг по отношению к другу противоположно заряженными полюсами. Такой вид межмолекулярного взаимодействия называется ориентационными.

2. **Индукционное взаимодействие.** Второй вид взаимодействия осуществляется между полярной и неполярной молекулами. Каждый атом полярной молекулы создает вокруг себя электрическое поле, которое оказывает поляризующее действие на ближайший атом соседней неполярной молекулы. Молекула поляризуется, а образовавшийся индуцированный диполь поляризует соседние молекулы — происходит индукционное взаимодействие. В результате обе молекулы притягиваются друг к другу как диполи.
3. **Дисперсионное взаимодействие.** В результате колебательного движения электронов и ядер возникает мгновенные диполи. При согласованном движении электронов такие мгновенные диполи ориентируются друг к другу противоположно заряженными концами, в результате происходит их электростатическое притяжение.

Эти силы отличаются от ковалентных сил отсутствием направленности и насыщенности.

Силы Ван-дер-Ваальса обычно очень малы, поэтому энергия связи в молекулярных кристаллах также очень мала (она обуславливает существование в конденсированном состоянии инертных газов, простых веществ водорода  $H_2$ , кислорода  $O_2$ , азота  $N_2$ ). Поэтому твердые тела, имеющие только этот вид связи, отличаются низкой прочностью, летучи и имеют низкие температуры плавления и кипения. В то же время следует заметить, что макромолекулы в полимерах связаны между собой именно силами Ван-дер-Ваальса.

## 4. ЭНЕРГЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, НАПРАВЛЕННОСТЬ ИХ ПРОТЕКАНИЯ

### 4.1. Предмет химической термодинамики. Основные определения и понятия

**Термодинамика — наука, которая изучает переходы энергии из одной формы в другую, энергетические эффекты, сопровождающие различные физико-химические процессы, возможность, направление и предел самопроизвольного протекания процессов при заданных условиях.** Она отличается рядом особенностей, главные из которых:

- термодинамика имеет дело с макроскопическими величинами, которые могут быть определены опытным путем, либо рассчитаны на основе опытных данных;
- при термодинамических исследованиях любого процесса не рассматривается молекулярная структура вещества, характер сил взаимодействия между частицами, механизм протекания процесса;
- рассматривает процессы вне зависимости от пространства и времени, не касается скорости и пути протекания процесса.

Термодинамика опирается на три закона:

Первый закон термодинамики представляет собой закон эквивалентности энергии. На его основе определяются тепловые эффекты различных процессов.

Второй закон термодинамики устанавливает возможность, направленность и глубину протекания самопроизвольных процессов в заданных условиях.

Третий закон термодинамики позволяет рассчитать абсолютные значения энтропии.

Применение основных законов и положений термодинамики к физико-химическим процессам привело к выделению самостоятельного раздела общей термодинамики, который получил название химической термодинамики.

Прежде чем перейти к изучению основ химической термодинамики необходимо определить основные понятия.

**Система — совокупность материальных объектов, находящихся во взаимодействии, мысленно или фактически выделенные из окружающей среды.** Гомогенной называется такая система, внутри которой отсутствуют поверхности раздела, отделяющие друг от друга части системы. Системы, внутри которых такие поверхности раздела имеются, называют гетерогенными. Гомогенные системы представляют собой одну фазу, гетерогенные содержат не менее двух фаз.

**Фазой называется однородная часть системы, одинаковая по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностями раздела.** Примером гомогенной системы может служить

водный раствор сульфата меди или хлорида натрия. Но, если раствор насыщен, и на дне сосуда есть кристаллы  $\text{CuSO}_4$  или  $\text{NaCl}$ , то такая система является гетерогенной.

В зависимости от характера взаимодействия системы с окружающей средой различают: открытые, закрытые и изолированные системы.

Системы, обменивающиеся с окружающей средой и веществом и энергией называются открытыми. Если системы не обмениваются с окружающей средой веществом, но возможен обмен энергией, то такая система называется закрытой. Системы, совершенно не обменивающиеся с окружающей средой ни веществом, ни энергией называются изолированными.

Состояние системы характеризуются определенными параметрами, которые подразделяются на экстенсивные, зависящие от количества вещества (объем, внутренняя энергия, энтропия и др.) и интенсивные, не зависящие от количества вещества (температура, давление, плотность и т. д.).

Любые изменения хотя бы одного из параметров, характеризующих состояние системы, обуславливают протекание термодинамического процесса. Процессы, протекающие при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ) называются изотермическими; при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ) — изохорическими; при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ) — изобарическими. Адиабатическими называют такие процессы, при протекании которых система не получает и не отдает теплоты ( $Q = 0$ ).

Термодинамические процессы могут быть обратимыми (если при протекании их система возвращается в начальное состояние и во внешней среде не произошло никаких изменений) и необратимыми, которые не удовлетворяют вышеуказанным условиям.

Если состояние системы не изменяется в течение времени, то такая система находится в состоянии равновесия, из которого она самопроизвольно, без вмешательства извне выйти не может. Различают: ложное равновесие, когда ввиду ничтожной скорости процесса не происходит заметного изменения свойств системы; такая система называется метастабильной или квазистабильной и стабильное равновесие, когда система находится в истинном равновесии.

## 4.2. Внутренняя энергия, энтальпия, работа.

### Первый закон термодинамики

**Внутренняя энергия ( $U$ ) характеризует общий запас энергии системы.** Сюда входят: энергия колебания атомов, кинетическая и потенциальная энергии молекул, энергия движения электронов, межъядерное взаимодействие и т. д., т. е. все виды энергии всех частиц, составляющих систему, за исключением потенциальной энергии положения системы в пространстве и кинетической энергии движения системы как целого.

Внутренняя энергия является функцией состояния, т. е. изменение ее не зависит от того, через какие промежутки (стадии) идет процесс, а определяется только исходным и конечным состоянием. Эта величина экстенсивная, измеряется в Дж или кал. (ккал.).

Абсолютная величина внутренней энергии системы не поддается определению, однако можно определить ее изменение  $\Delta U = U_2 - U_1$  в различных процессах. Если  $\Delta U$  возрастает, то считается положительной величиной, и отрицательной, если  $\Delta U$  уменьшается.

Изменение внутренней энергии при переходе от одного состояния к другому может осуществляться как в форме теплоты ( $Q$ ), так и в форме работы ( $A$ ).

**Теплота** ( $Q$ ) является мерой энергии, переданной от одного тела другому за счет разницы температур этих тел. Эта форма передачи энергии связана с хаотическим столкновением молекул соприкасающихся тел. При этом молекулы более нагретого тела передают энергию молекулам менее нагретого тела. Перенос массы при этом не происходит.

**Работа** ( $A$ ) — это мера передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой совершается работа, или, другими словами, мера энергии, переданной от одного тела к другому, за счет перемещения масс под действием каких-либо сил. Сюда относятся: поднятие тел в поле тяготения, переход электричества от большего к меньшему потенциалу, расширение газа и т. п.

Теплота и работа зависят от пути протекания процесса, следовательно они не являются функциями состояния. Теплота и работа характеризуют способ или форму передачи энергии. Теплоту выражают в Дж или кал. (ккал.), работу — в Дж.

**I-й закон термодинамики** — это частный случай закона сохранения энергии: **в любой изолированной системе запас энергии остается постоянным.** Отсюда следует **закон эквивалентности различных форм энергии: разные энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.**

Для любого физико-химического процесса справедливо равенство:

$$Q = \Delta U + A, \quad (4.7)$$

которое означает, что теплота ( $Q$ ), подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и на работу ( $A$ ), совершенную системой. Уравнение (4.7) — математическое выражение первого закона термодинамики.

Для бесконечно малого изменения величины равенство (4.7) имеет вид:

$$\Delta Q = dU + \delta A. \quad (4.8)$$

Следует заметить, что работа  $A$  представляет собой сумму

$$A = P \Delta V + A'_{\max}, \quad (4.9)$$

где  $P \Delta V$  — работа преодоления внешнего давления  $P$ , необходимая для удержания системы в состоянии механического равновесия,

$\Delta V$  — изменение объема от  $V_1$  к  $V_2$ ,  $V_2 > V_1$ ,

$A'_{\max}$  — работа против электрических, гравитационных и других сил, т. е. не связанная с изменением термодинамических параметров (так называемая полезная работа).

Учитывая, что для химических взаимодействий наиболее характерна работа расширения ( $A'_{\max} = 0$ ), выражение (4.7) запишем в виде:

$$Q = \Delta U + P \cdot \Delta V. \quad (4.10)$$

Тогда, для изохорических процессов ( $V = \text{const}$ )

$$P \Delta V = 0, \quad Q_V = \Delta U, \quad (4.11)$$

которое означает, что вся подведенная к системе теплота ( $Q_V$ ) расходуется на увеличение внутренней энергии.

Для изобарического процесса ( $P = \text{const}$ ) выражение (4.10) можно представить в виде:

$$Q_P = U_2 - U_1 + P \cdot V_2 - P \cdot V_1 = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1). \quad (4.12)$$

Сумму  $U + P \cdot V$  называют энтальпией системы ( $H$ ). Тогда

$$H = U + P \cdot V. \quad (4.13)$$

Подставив энтальпию  $H$  из выражения (4.13) в выражение (4.12) получим:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (4.14)$$

т. е. теплота, подведенная к системе при постоянном давлении, расходуется на приращение энтальпии системы.

Так же как и для внутренней энергии, абсолютное значение энтальпии определить невозможно, но можно определить ее изменение  $\Delta H$  при переходе системы из одного состояния в другое. Тогда

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V, \quad (4.15)$$

т. е. **энтальпия (теплосодержание) — это полная энергия расширенной системы.** Энтальпия зависит от природы и массы вещества, его агрегатного состояния, является функцией состояния (не зависит от пути и способа проведения процесса). Это величина экстенсивная, выра-

жается в Дж/моль или кДж/моль.

Если реагенты системы жидкие и твердые вещества (конденсированное состояние), то изменение объема в ходе процесса невелико и разность между  $\Delta H$  и  $\Delta U$  можно пренебречь. Тогда

$$\Delta H \approx \Delta U.$$

Для газообразных систем изменение объема значительно и его необходимо учитывать. Подставляя в соотношение (4.15) вместо  $P \cdot \Delta V$  выражение  $\Delta n \cdot R \cdot T$  из уравнения Менделеева-Клапейрона,

$$PV = nRT, \quad (4.16)$$

где  $n$  — число молей газообразного вещества, получим

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T, \quad (4.17)$$

где  $\Delta n$  — изменение числа молей газообразных веществ, участвующих в реакции.

$\Delta n$  равно разности между суммарным числом молей газообразных продуктов реакции ( $n'$ ) и суммарным числом молей газообразных исходных веществ ( $n''$ ):

$$\Delta n = \sum n'_{\text{прод}} - \sum n''_{\text{исх}}.$$

Для изотермического процесса ( $T = \text{const}$ )  $\Delta U = 0$ . Тогда уравнение (4.7) примет вид

$$Q_T = A,$$

т. е. вся подводимая теплота расходуется на совершение работы.

В адиабатическом процессе  $Q = 0$ , тогда уравнение (4.7) имеет вид:

$$\Delta U + A = 0, \quad A = -\Delta U, \quad (4.18)$$

следовательно работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии.

Первый закон термодинамики имеет большое значение, так как позволяет решать различные практические задачи: определять тепловые эффекты физико-химических процессов, работу расширения или сжатия идеального газа и т. д.

### 4.3. Тепловые эффекты физико-химических процессов. Термохимические законы

В результате протекания физико-химических процессов может выде-

ляться или поглощаться тепло, что обусловлено перестройкой энергетических уровней атомов или молекул участвующих и образующихся в ходе процесса веществ.

**Теплота, выделяемая или поглощаемая при протекании физико-химических процессов при условии, что процесс протекает непрерывно при постоянном объеме или давлении и единственным видом работы является работа против внешнего давления, называется тепловым эффектом.** Соотношения (4.11) и (4.14) позволяют определять тепловые эффекты: при постоянном объеме он равен изменению внутренней энергии ( $\Delta U$ ), при постоянном давлении — изменению энтальпии ( $\Delta H$ ).

Процессы, протекающие с выделением теплоты называются экзотермическими  $\Delta H (\Delta U) < 0$ , а с поглощением теплоты — эндотермическими  $\Delta H (\Delta U) > 0$ .

Тепловой эффект процесса определяется как экспериментально (калориметрическим способом), так и с помощью термодинамических расчетов. Его можно рассчитать, если известны теплоты образования исходных веществ и продуктов, образующихся в результате протекания реакции. Изобарной теплотой образования сложного вещества ( $\Delta H_{\text{ОБР}}$ ) называется количество энергии, выделяемое, реже поглощаемое, при образовании 1 моль сложного вещества из простых. Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных условиях ( $T = 298 \text{ K}$  и  $P = 101,3 \text{ кПа}$ ), то теплота образования 1 моля соединения называется стандартной теплотой образования ( $\Delta H_{\text{ОБР}}^0$ ). Для большинства сложных веществ стандартные теплоты образования приведены в справочных таблицах; для простых веществ ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.) — условно приняты равными нулю.

Расчеты тепловых эффектов основаны на двух законах:

- **Закон Лавуазье-Лапласа** — теплота образования сложного вещества равна по абсолютной величине и обратно по знаку теплоте его разложения.
- **Закон Гесса** — тепловой эффект процесса не зависит от пути его протекания и числа стадий, а зависит от начального и конечного состояния системы или суммарный тепловой эффект многостадийного процесса ( $\Delta H_{\text{СУМ}}$ ) равен алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных стадий ( $\Delta H_i$ ), т. е.

$$\Delta H_{\text{СУМ}} = \sum \Delta H_i .$$

Из закона Гесса следует, что суммарный тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции ( $\Delta H_{\text{прод}}^0$ ) и суммой теплот образования исходных веществ ( $\Delta H_{\text{исх}}^0$ ) с учетом стехиометрических коэффициентов, стоящих в уравнении реакции, т. е.

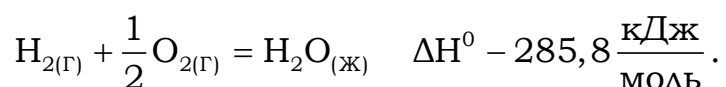
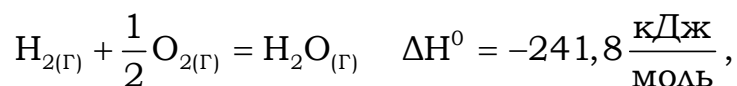


$$\Delta H_{\text{X.P.}}^0 = \sum n' \cdot \Delta H_{\text{КОН}}^0 - \sum n'' \cdot \Delta H_{\text{ИСХ}}^0,$$

где  $n'$  и  $n''$  — стехиометрические коэффициенты, стоящие в уравнении реакции.

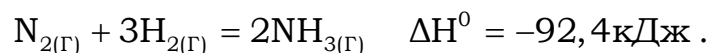
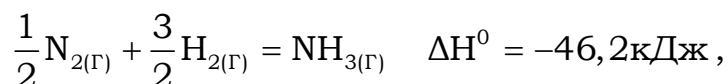
Численное значение теплового эффекта зависит:

- от природы веществ и их агрегатного состояния. Например, процесс образования воды из водорода и кислорода в зависимости от ее агрегатного состояния характеризуется различными величинами.



Буквы в круглых скобках у химических формул указывают на агрегатное состояние веществ: кристаллическое (кр), жидкое (ж), газообразное (г).

- от числа молей участвующих в реакции веществ. Например:



Закон Гесса позволяет рассчитать тепловые эффекты химических реакций, фазовых и модификационных превращений, термического разложения веществ и др. физико-химических процессов.

#### 4.4. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа

Так как внутренняя энергия веществ является функцией объема, давления и температуры, то, очевидно, и тепловые эффекты реакций зависят от условий, при которых эти реакции протекают. Практически наибольшее значение имеет влияние температуры на тепловые эффекты процессов.

Термохимические опыты показывают наличие хотя и небольшого, но вполне определенного изменения теплового эффекта реакции с температурой. Чтобы его найти необходимо знать характер зависимости теплового эффекта от температуры. Исследуя эту зависимость Кирхгоф использовал температурный коэффициент теплового эффекта, равный отношению приращения теплового эффекта  $d(\Delta H)$  (для  $P = \text{const}$ ) и  $d(\Delta U)$  (для  $V = \text{const}$ ) к изменению температуры  $dT$ .

Установлено, что температурный коэффициент теплового эффекта определяется изменением мольной теплоемкости продуктов реакции и исходных веществ.

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p, \quad (P = \text{const}), \quad (4.19)$$

где  $\Delta C_p$  — изменение изобарной теплоемкости.

$$\frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C_v, \quad (V = \text{const}), \quad (4.20)$$

где  $\Delta C_v$  — изменение изохорной теплоемкости.

Уравнения (4.19) и (4.20) выражают **закон Кирхгофа: температурный коэффициент теплового эффекта равен изменению теплоемкости системы, обусловленному протеканием данного процесса.**

Следует отметить, что для газообразных систем справедливо соотношение, называемое уравнением Майера:

$$C_p - C_v = R,$$

где  $R$  — газовая постоянная, равная  $8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ .

При этом для одноатомного газа  $C_v = \frac{3}{2} \cdot R$  и  $\frac{5}{2} \cdot R$  для двухатомного газа.

При исследовании температурной зависимости тепловых эффектов чаще используется уравнение (4.19), так как большинство процессов протекает при  $P = \text{const}$ . Если  $\Delta C_p > 0$ , то  $\frac{d(\Delta H)}{dT} > 0$ , следовательно с повышением температуры тепловой эффект будет увеличиваться. Если же  $\Delta C_p < 0$ , то  $\frac{d(\Delta H)}{dT} < 0$  — с ростом температуры тепловой эффект уменьшается.

Для получения расчетной формулы уравнение Кирхгофа (4.19) необходимо проинтегрировать

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Для небольшого температурного интервала можно пренебречь изменением теплоемкости и считать  $C_p$  постоянной, не зависящей от температуры величиной. Тогда

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1), \quad C_p \neq f(T). \quad (4.21)$$

Если принять  $T_1 = 298\text{K}$ , то выражение (4.21) имеет вид:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_P (T - 298). \quad (4.22)$$

Изменение теплоемкости  $\Delta C_P$  определяется разностью суммарных теплоемкостей продуктов реакции ( $C_{P_{\text{кон}}}$ ) и исходных веществ ( $C_{P_{\text{исх}}}$ ), взятых с учетом стехиометрических коэффициентов ( $n'$  и  $n''$ ) в уравнении реакции

$$\Delta C_P = \sum n' C_{P_{\text{кон}}}^0 - \sum n'' C_{P_{\text{исх}}}^0. \quad (4.23)$$

#### 4.5. Работа идеального газа

Для большинства физико-химических процессов единственным видом работы является работа против внешнего давления. Многие газы при достаточно низких давлениях и высоких температурах подчиняются законам идеальных газов. Первый закон термодинамики позволяет вывести математические соотношения для вычисления работы идеального газа в различных термодинамических процессах. Как уже указывали, работа против внешнего давления выражается  $A = P \Delta V$  или для конечного изменения объема от  $V_1$  до  $V_2$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (4.24)$$

Изохорный процесс отвечает условию постоянства объема ( $V = \text{const}$ ), работа расширения равна нулю:  $A = 0$ .

В изобарном процессе ( $P = \text{const}$ ) интегрирование выражения (4.24) приводит к соотношению

$$A = P (V_2 - V_1). \quad (4.25)$$

Пользуясь выражением  $P V = R T$  для 1 моля, можно в выражении (4.25) заменить  $P V_1$ , на  $R T_1$  и  $P V_2$  на  $R T_2$ , тогда

$$A = R (T_2 - T_1),$$

а для  $n$  молей

$$A = n R (T_2 - T_1),$$

т. е. работа расширения совершается за счет повышения температуры.

Для вычисления работы газов в изотермическом процессе ( $T = \text{const}$ ) в уравнение (4.24) подставим  $P = \frac{RT}{V}$  (из уравнения Менделеева-Клапейрона (4.16) для 1 моля), получим выражение:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV,$$

которое после интегрирования имеет вид:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

а для  $n$  молей

$$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Зная, что при постоянной температуре давление обратно пропорционально объему ( $P V = \text{const}$ ), то работу можно выразить и через отношение давлений  $P_1$  и  $P_2$ .

$$A = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

В адиабатическом процессе ( $Q = 0$ ) работа совершается за счет убыли внутренней энергии (выражение (4.18)). Но так как  $dU = C_V dT$  после интегрирования соотношения (4.18) получим:

$$A = C_V (T_1 - T_2),$$

а для  $n$  молей

$$A = n C_V (T_1 - T_2).$$

## 4.6. Второй закон термодинамики. Энтропия

Первый закон термодинамики, являясь законом сохранения энергии, рассматривает уже завершившиеся процессы, но не указывает направление, возможность и полноту протекания процесса, а это является основной задачей при исследовании любого процесса.

Можно представить ряд явлений, не противоречащих первому закону термодинамики, но, тем не менее, совершенно невозможных. Например, два тела с разной температурой касаются друг друга, и теплота может переходить от одного тела к другому, причем согласно первому закону термодинамики, нет никаких препятствий, чтобы горячее тело еще более нагрелось от холодного. Однако, из опытов известно, что таких процессов не бывает — теплота всегда переходит от более горячего тела к менее горячему. Таким принципом, устанавливающим какие процессы возможны и какие невозможны, является второй закон термодинамики,

который, как и первый закон, был открыт опытным путем. Он имеет несколько формулировок, в зависимости от той группы явлений, к которым он прилагается.

- **Всякая система стремится к состоянию равновесия, независимо от того быстро или медленно протекают в ней процессы.**
- **Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу.**
- **Невозможно всю теплоту превратить в полную работу, часть ее непременно теряется ( $A'_{\max} < Q$ ).**

Работы австрийского физика Больцмана, направленные на установление взаимосвязи между законами термодинамики и движением молекул, показали, почему тепло не может полностью превратиться в работу. **«Естественные процессы развиваются необратимо в направлении увеличения беспорядка»** (Больцман). Причина, почему тепло не может полностью превращаться в работу, заключается в тенденции природы к увеличению беспорядка.

Та часть теплоты ( $Q$ ), которая не может быть превращена в работу и характеризует меру беспорядка ( $S$ ) получила название связанной энергии.

$$Q = T \cdot \Delta S \quad \text{или} \quad \Delta S = \frac{Q}{T} \quad (4.26)$$

Соотношение (4.26) является математическим выражением второго закона термодинамики.

Энтропия  $S$  является функцией состояния, т. е. ее изменение не зависит от пути протекания процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы, величина экстенсивная, характеризует меру неупорядоченности в системе. Физический смысл энтропии — мера рассеянной энергии, отнесенной к одному градусу, измеряется в Дж/моль · К.

Численное значение энтропии зависит от природы веществ, фазового (агрегатного) состояния, температуры.

В отличие от энтальпии, для любого вещества можно вычислить абсолютное значение энтропии, которое также принято относить к определенным условиям. Так, при стандартных условиях ( $T = 298 \text{ К}$  и  $P = 101,3 \text{ кПа}$ ) стандартная энтропия обозначается  $S_{298}^0$ , и известна для многих веществ, но для простых веществ не равна 0.

Энтропия носит вероятностную природу и связана с термодинамической вероятностью осуществления данного состояния системы ( $W$ ) соотношением

$$S = k \ln W, \quad (4.27)$$

где  $k$  — константа Больцмана,  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ .

Термодинамическая вероятность  $W$  — это число микросостояний, которым может быть реализовано данное макросостояние.

При переходе вещества из кристаллического ( $W_1$ ) в жидкое ( $W_2$ ), затем газообразное ( $W_3$ ) состояния термодинамическая вероятность  $W$  увеличивается. Так как  $W_1 < W_2 < W_3$ , следовательно увеличивается и энтропия  $S_1 < S_2 < S_3$ . С понижением температуры энтропия уменьшается и при  $T = 0$  К состояние системы может быть осуществлено только одним распределением молекул, обмен местами молекул невозможен ( $W = 1$ ) и  $S$  стремится к нулю.

При нагревании энтропия постепенно растет; а при фазовых переходах изменяется скачкообразно (рис. 4.1). Численное значение изменения энтропии при фазовых переходах определяется из соотношения:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{пер}}}{T_{\text{пер}}},$$

где  $\Delta H$  — энтальпия фазового перехода;  
 $T$  — температура фазового перехода.

Из изложенного ясно, что энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое, из жидкого в газообразное, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц и, прежде всего, числа частиц в газообразном состоянии. Напротив, все процессы, в результате протекания которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, кристаллизация, сжатие и т. д.) сопровождаются уменьшением энтропии.

В химических реакциях с газообразными веществами изменение энтропии можно оценить по изменению объема: при увеличении объема увеличивается энтропия и наоборот.

Изменение энтропии физико-химических процессов при стандартных условиях можно рассчитать, исходя из следствия из закона Гесса:

$$\Delta S_{\text{XP}}^0 = \sum n' \cdot S_{\text{КОН}}^0 - \sum n'' \cdot S_{\text{ИСХ}}^0$$

где  $S_{\text{КОН}}^0$ ,  $S_{\text{ИСХ}}^0$  — абсолютные энтропии продуктов реакции и исходных веществ;  
 $n'$ ,  $n''$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

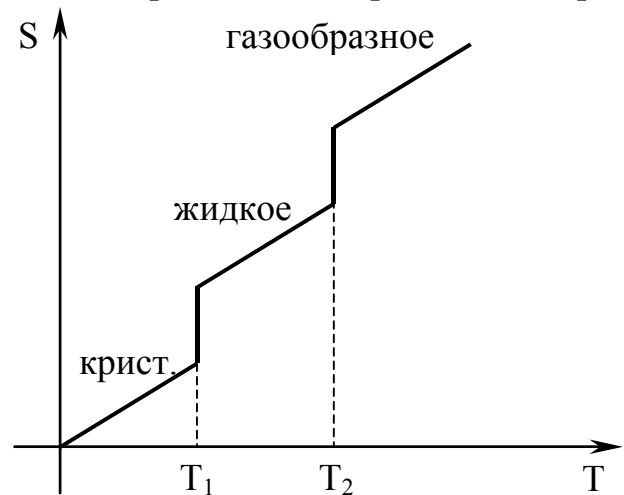


Рис. 4.1. Зависимость энтропии от температуры

При расчете энтропии в различных термодинамических процессах используют основное уравнение второго закона термодинамики (4.26), которое в дифференциальном виде имеет вид:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Интегрируя его от состояния 1 до состояния 2 при различных условиях получим необходимые выражения.

В изобарическом процессе ( $P = \text{const}$ )

$$\delta Q_P = dH = C_P dT,$$

тогда

$$dS = \frac{\delta Q_P}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_P dT}{T}.$$

Интегрируя это выражение в пределах от  $T_1$  до  $T_2$  и принимая изобарную теплоемкость постоянной величиной ( $C_P \neq f(T)$ ), получим

$$S_{T_2} - S_{T_1} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.28)$$

Выражение (4.28) позволяет рассчитать изменение энтропии отдельных веществ при повышении температуры от  $T_1$  до  $T_2$ .

Для физико-химических процессов (химических реакций) изменение энтропии при повышении температуры определяется из соотношения

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \Delta C_P \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Принимая  $T_1 = 298 \text{ K}$ , получим

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_P \ln \frac{T}{298}. \quad (4.29)$$

Изменение теплоемкости  $\Delta C_P$  рассчитывается исходя из соотношения (4.23).

Аналогично, получим выражение для расчета изменения энтропии в изохорных ( $V = \text{const}$ )

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \Delta C_V \ln \frac{T}{298}$$

и изотермических ( $T = \text{const}$ ) процессах

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объемы системы, соответствующие состояниям 1 и 2.

#### 4.7. Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца

Направление, в котором самопроизвольно протекает физико-химический процесс, определяется совместным действием двух противоположных факторов:

- стремлением системы к переходу в состояние, характеризующееся минимальной внутренней энергией или энтальпией;
- стремлением системы к увеличению беспорядка.

Функцией системы, учитывающей действие двух названных факторов является изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса) и изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца).

**Свободная энергия Гиббса характеризует процессы, протекающие при  $P, T = \text{const}$ .**

Запишем выражение, объединяющие первый и второй законы термодинамики:

$$TdS = dU + PdV + \delta A'_{\text{max}},$$

или (4.30)

$$\delta A'_{\text{max}} = TdS - (dU + PdV).$$

Так как  $dU + PdV = dH$  (4.15), выражение (4.30) примет вид:

$$\delta A'_{\text{max}} = TdS - dH. \quad (4.31)$$

Интегрируя выражение (4.31) при  $P, V = \text{const}$  получим:

$$A'_{\text{max}} = (H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_2). \quad (4.32)$$

**Величину  $(H - TS)$  обозначают через  $G$  и называют свободной энергией Гиббса**

$$H - TS = G. \quad (4.33)$$

Она имеет ту же размерность, что и энтальпия (Дж/моль, кДж/моль), является функцией состояния и экстенсивной величиной.

Тогда выражение (4.32) можно записать в виде:



$$A'_{\max} = G_1 - G_2 = -\Delta G. \quad (4.34)$$

Выражение (4.34) раскрывает смысл изобарно-изотермического потенциала: в обратимом процессе при  $P, T = \text{const}$ : максимально полезная работа равна убыли свободной энергии Гиббса. Другими словами, в системе находящейся при  $P, T = \text{const}$ , изобарно-изотермический потенциал есть мера энергии, способной полностью переходить в полезную работу.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (4.35)$$

где  $\Delta H$  — энтальпия или в соответствии с (4.15) — полная энергия расширенной системы;

$T\Delta S$  — связанная энергия, которая не переходит в работу, а переходит только в теплоту, которая бесполезно рассеивается в окружающую среду.

Свободная энергия Гельмгольца характеризует процессы, протекающие при  $V, T = \text{const}$ .

Тогда выражение (4.30) примет вид:

$$\delta A'_{\max} = TdS - dU \quad (4.36)$$

а после интегрирования

$$\delta A'_{\max} = (U_1 - TdS_1) - (U_2 - T \cdot dS_2). \quad (4.37)$$

**Величину  $U - T \cdot S$  обозначают через  $F$  и называют свободной энергией Гельмгольца**

$$U - T S = F. \quad (4.38)$$

Она выражается в Дж/моль, кДж/моль, является функцией состояния, величина экстенсивная. Тогда выражение (4.37) запишем в виде:

$$A'_{\max} = F_1 - F_2 = -\Delta F, \quad (4.39)$$

т. е. в обратимом процессе, протекающем при  $V, T = \text{const}$ , максимально полезная работа равна убыли свободной энергии Гельмгольца или **свободная энергия Гельмгольца — это часть энергии, способной полностью перейти в полезную работу.**

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (4.40)$$

Таким образом, свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца являются критериями самопроизвольно протекающих процессов. При  $P, T = \text{const}$  процессы самопроизвольно протекают в том направлении, в котором  $\Delta G < 0$ , а при  $V, T = \text{const}$  — в направлении, в котором  $\Delta F < 0$ .

Неравенство  $\Delta G (\Delta F) > 0$  означает, что реакция может идти самопроизвольно только в обратном направлении.

При стандартных условиях свободная энергия Гиббса ( $\Delta G_{298}^0$ ) и свободная энергия Гельмгольца ( $\Delta F_{298}^0$ ) физико-химических процессов определяются из соотношений:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0, \quad (4.41)$$

$$\Delta F_{298}^0 = \Delta U_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (4.42)$$

Однако стандартные величины  $\Delta G_{298}^0$ ,  $\Delta F_{298}^0$  химической реакции не могут быть критериями направления самопроизвольного протекания химического взаимодействия в условиях, отличающихся от стандартных. Тогда при расчетах необходимо учитывать влияние температур на изменение энтальпии и энтропии.

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T,$$

$$\Delta F_T = \Delta U_T - T\Delta S_T.$$

где  $\Delta H_T$ ,  $\Delta S_T$ ,  $\Delta U_T$  определяются из соотношений (4.22), (4.29), (4.17).

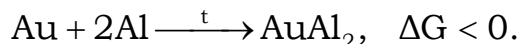
Из уравнения (4.35) следует, что если  $\Delta H < 0$  (экзотермическая реакция), а  $\Delta S > 0$ , то при всех температурах  $\Delta G < 0$ , это значит, что реакция может протекать самопроизвольно при любых температурах. Если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то реакция возможна ( $\Delta G < 0$ ) при условии, что  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , т. е. при достаточно низких температурах. Если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ , то реакция возможна ( $\Delta G < 0$ ) при условии, что энтропийный фактор  $|T\Delta S|$  больше  $|\Delta H|$ , т.е. при достаточно высоких температурах. Самопроизвольное протекание реакции невозможно ( $\Delta G > 0$ ) если эндотермическая реакция ( $\Delta H > 0$ ) протекает с уменьшением энтропии ( $\Delta S < 0$ ).

Следует отметить, что в изолированных системах ( $\Delta H (\Delta U) = 0$ ) критерием направленности процессов служит энтропия. Это означает, что в таких системах без затраты энергии возможны только процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии ( $\Delta S > 0$ ).

Таким образом, пользуясь численным значением  $\Delta G$ , можно установить возможность (вероятность) протекания процессов при данных условиях, что позволяет решать многие практические задачи, в частности, совместимость различных материалов.

В электронной промышленности широко используются различные металлы и сплавы. При определенных условиях (повышенная температура, влага, кислород) могут протекать процессы окисления, разложения и другие виды химического взаимодействия. Например, в местах соединения золотых выводов с алюминиевыми контактными площадками в

интегральных микросхемах при повышенной температуре происходит химическое взаимодействие и в результате в месте контакта образуется ряд хрупких соединений золота с алюминием («пурпурная чума»), что приводит к увеличению контактного сопротивления, проявляющееся в снижении быстродействия логических схем.



Определив заранее величину  $\Delta G$ , можно предусмотреть такие нежелательные явления и наметить пути их устранения.

Несовместимыми оказываются резистивные пленки на основе диоксида олова  $\text{SnO}_2$  с нанесенными на них пленками алюминия для осуществления электрического контакта. При нагревании такой системы обнаруживаются ее термодинамическая неустойчивость ( $\Delta G < 0$ ):  $\text{SnO}_2$  начинает восстанавливаться алюминием, образуется изолирующий слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который прерывает проводящую пленку. Для устранения такого нежелательного явления используют промежуточный слой никеля, который не взаимодействует при нагревании со  $\text{SnO}_2$  ( $\Delta G > 0$ ) и с алюминием, обеспечивая тем самым надежный контакт.

#### 4.8. Третий закон термодинамики. Абсолютное значение энтропии

Анализируя поведение различных термодинамических систем при низких температурах вблизи абсолютного нуля в 1906 г. В. Нернст пришел к выводу, что изменение энтропии многих химических реакций пренебрежимо мало. При  $T = 0 \text{ K}$  из выражений (4.41) и (4.42) следует, что  $\Delta G = \Delta H$  и  $\Delta F = \Delta U$ . Опыт показывает, что не только при абсолютном нуле, но и вообще при очень низких температурах свойства твердых тел мало зависят от температуры. В. Нернст высказал утверждение, что в конденсированных системах вблизи абсолютного нуля кривые  $\Delta G$  ( $\Delta F$ ) и  $\Delta H$  ( $\Delta U$ ) имеют общую касательную, параллельную оси температур (тепловая теорема Нернста).

М. Планк (1912 г.) постулировал, что **энтропия при достижении абсолютного нуля обращается в нуль независимо от физико-химической природы, свойств и агрегатного состояния простого вещества**, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Согласно уравнению Больцмана  $S = k \ln W$  (4.27) энтропия равна 0, если термодинамическая вероятность состояния  $W$  равна 1. Значению  $W = 1$  отвечает единственно возможное макросостояние — идеально правильно построенный кристалл.

Отсюда следует, что **теплоемкость, а следовательно и энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле также равны нулю**.

Важнейшим следствием третьего начала термодинамики является

недостижимость абсолютного нуля. Заключение о недостижимости абсолютного нуля привело В. Нернста к окончательной формулировке третьего начала термодинамики: **никаким конечным процессом нельзя охладить тело до абсолютного нуля.**

Третий закон термодинамики позволяет вычислить абсолютные значения энтропии различных веществ при любых температурах, если известны теплоемкости этих веществ при всех температурах, а также тепловые эффекты и температуры всех полиморфных и агрегатных превращений, происходящих внутри этого интервала температур.

При отсутствии полиморфных и агрегатных превращений энтропия вещества определяется соотношением:

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

С учетом полиморфных и агрегатных превращений энтропия определяется из выражения:

$$S = \int_0^{T_{\text{пер}}} \frac{C_p^{\alpha} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пер}}}{T_{\text{пер}}} + \int_{T_{\text{пер}}}^T \frac{C_p^{\beta} dT}{T}.$$

## 4.9. Характеристические (термодинамические) функции

**Характеристической функцией называется такая функция, посредством которой или ее производной могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы.** Под термодинамическими свойствами понимают такие физические свойства, которые зависят только от температуры, давления (или объема) и состава.

Наиболее часто в термодинамике используют следующие характеристические функции: внутренняя энергия ( $U$ ), энтальпия ( $H$ ), энтропия ( $S$ ), изохорно-изотермический потенциал ( $F$ ) и изобарно-изотермический потенциал ( $G$ ).

### 4.9.1. Isochorно-изотермический потенциал или свободная энергия Гельмгольца ( $F$ )

Свободная энергия Гельмгольца ( $F$ ) является характеристической функцией при независимых переменных  $V$  и  $T$  и записывается следующим образом:

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT \quad (4.43)$$

Полный дифференциал такой функции записывается следующим образом:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT. \quad (4.44)$$

Запишем объединенное уравнение первого и второго закона термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

$$\delta Q = T \cdot dS.$$

Тогда объединенное уравнение будет иметь вид:

$$dU + \delta A = T dS, \quad (4.45)$$

где  $\delta A$  — элементарная работа термодинамического процесса.

Интегрируя выражение (4.45) при  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  получим работу изохорно-изотермического процесса:

$$A_{V,T} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) \quad \text{или} \quad A_{V,T} = (U_1 - T \cdot S_1) - (U_2 - T \cdot S_1), \quad (4.46)$$

где  $F = U - T \cdot S$  (см. уравнение (4.38)).

Тогда:

$$A_{V,T} = F_1 - F_2 = -\Delta F. \quad (4.47)$$

Из выражения (4.47) следует, что работа системы при  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  равна убыли функции свободной энергии Гельмгольца в данном процессе.

Из (4.47) также следует, что в изохорно-изотермических процессах в работу не может перейти вся внутренняя энергия ( $U$ ). В работу превращается только часть ее, которая остается после вычета связанной энергии.  $TS$  — связанная энергия, которая не может быть превращена в работу, и, чем больше энтропия  $S$ , тем больше связанная энергия системы.

Продифференцируем выражение (4.38):

$$dF = dU - T \cdot dS - S \cdot dT \quad (4.48)$$

и в (4.48) вместо  $dU$  подставим его значение из (4.45), тогда получим:

$$dF = T \cdot dS - P \cdot dV - T \cdot dS - S \cdot dT,$$

или

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT. \quad (4.49)$$

Тогда в соответствии с (4.44) и (4.49) находим:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \quad (4.50)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \quad (4.51)$$

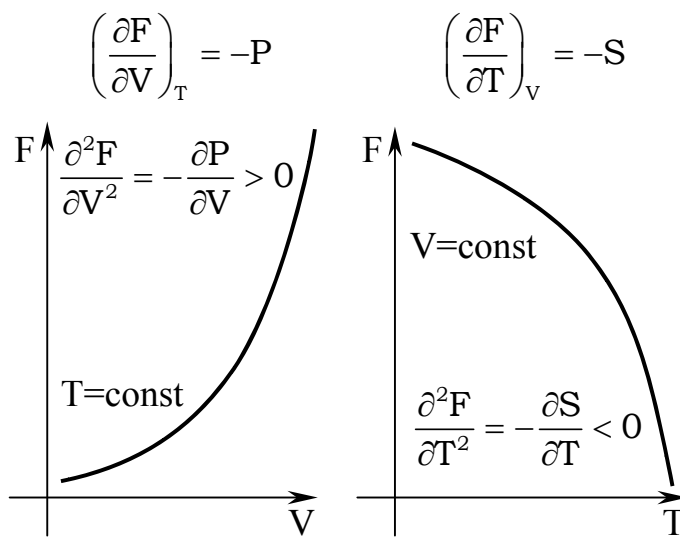


Рис. 4.2. Графическое представление зависимостей (4.50) и (4.51)

Таким образом, давление является мерой убыли свободной энергии Гельмгольца с увеличением объема при  $T = \text{const}$  (4.50), а энтропия — мерой убыли свободной энергии Гельмгольца с увеличением температуры при  $V = \text{const}$  (4.51). На рис. 4.2 это представлено графически.

#### 4.9.2. Внутренняя энергия системы (U)

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики (4.45) в другом виде можно записать следующим образом:

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV. \quad (4.52)$$

Из (4.52) следует, что внутренняя энергия является характеристической функцией при независимых переменных  $S$  и  $V$  и записывается следующим образом:

$$U = f(S, V) \quad (4.53)$$

Запишем полный дифференциал этой функции:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS, \quad (4.54)$$

сравнивая выражения (4.52) и (4.54) видим, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P, \quad (4.55)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad (4.56)$$

Из (4.55) и (4.56) следует, что давление является мерой убыли внутренней энергии при  $S = \text{const}$ , а температура — мерой возрастания внутренней энергии с увеличением энтропии при  $V = \text{const}$ . Сказанное графически представлено на рис. 4.3.

#### 4.9.3. Энтальпия системы (H)

Выражение для энтальпии термодинамической системы (4.13) после дифференцирования записывается следующим образом:

$$dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP. \quad (4.57)$$

Из объединенного уравнение первого и второго закона термодинамики определим  $dU$ :

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV. \quad (4.58)$$

В уравнение (4.57) вместо  $dU$  подставим его значение из (4.52), тогда получим:

$$dH = T \cdot dS - P \cdot dV + P \cdot dV + V \cdot dP, \quad (4.59)$$

или

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP. \quad (4.60)$$

Из (4.60) следует, что энтальпия есть функция двух переменных  $S$  и  $P$ , т. е.

$$H = f(S, P). \quad (4.61)$$

Запишем полный дифференциал этой функции

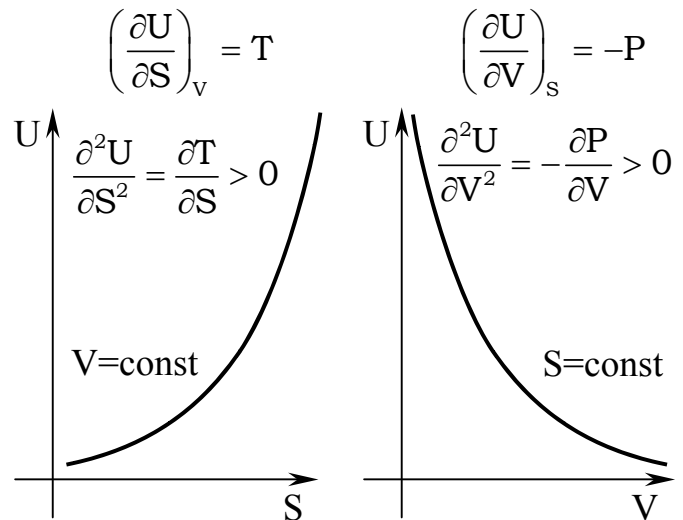


Рис. 4.3. Графическое представление зависимостей (4.56) и (4.55)

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP, \quad (4.62)$$

сравнивая уравнения (4.60) и (4.62) видим, что

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, \quad (4.63)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V. \quad (4.64)$$

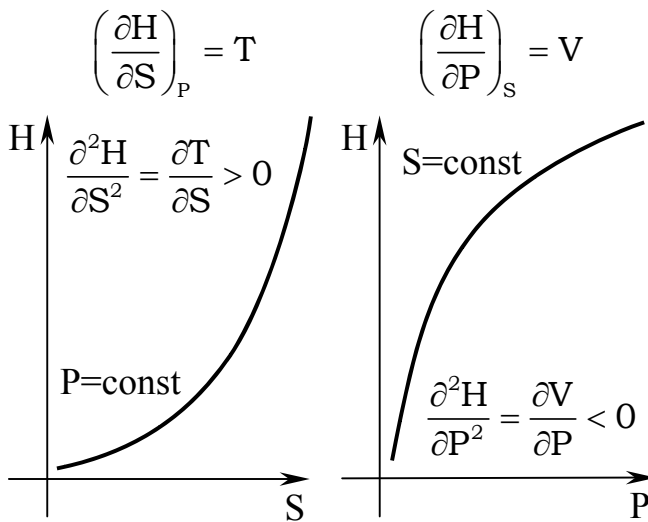


Рис. 4.4. Графическое представление зависимостей (4.63) и (4.64)

Из выражений (4.63) и (4.64) следует, что температура является мерой возрастания энтальпии при  $P = \text{const}$ , а объем — мерой возрастания энтальпии с увеличением давления при  $S = \text{const}$ . Графически сказанное проиллюстрировано на рис. 4.4.

#### 4.9.4. Изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса (G)

Изобарно-изотермический потенциал является характеристической функцией при независимых переменных  $P$  и  $T$ , т. е.

$$G = f(P, T) \quad (4.65)$$

Полный дифференциал функции  $G$  (4.65) в частных производных запишется следующим образом:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT, \quad (4.66)$$

Выразим в общем случае элементарную работу, входящую в объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики (4.45). Она равна (сравни с (4.9)):



$$\delta A = \delta A'_{\max} + P dV \quad (4.67)$$

где  $\delta A'_{\max}$  — максимальная полезная работа,  
 $P dV$  — работа против внешнего давления.

С учетом (4.67) выражение (4.45) запишем:

$$dU + \delta A'_{\max} + P dV = T dS. \quad (4.68)$$

Из (4.69) определим  $\delta A'_{\max}$ :

$$\delta A'_{\max} = T dS - (dU + P dV), \quad (4.69)$$

Исходя из (4.13) и (4.15), и, учитывая, что

$$dU + P dV = dH, \quad (4.70)$$

выражение (4.69) можно записать:

$$\delta A'_{\max} = T dS - dH. \quad (4.71)$$

Интегрируя выражение (4.71), получим:

$$A'_{\max} = T(S_2 - S_1) - (H_2 - H_1),$$

или

$$A'_{\max} = (H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_1) = (H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_1), \quad (4.72)$$

где, по определению (4.33)

$$H - TS = G$$

Тогда выражение (4.72) с учетом (4.33) можно записать:

$$A'_{\max} = -(G_1 - G_2) = -\Delta G. \quad (4.73)$$

Из (4.73) следует, что работа термодинамической системы при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  равна убыли свободной энергии Гиббса.

Продифференцируем выражение (4.33):

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT, \quad (4.74)$$

так как

$$H = U + PV, \quad (4.13) \quad \text{то} \quad dH = dU + P dV + V dP.$$

Вместо  $dH$  в (4.74) введем его значение. Тогда получим:

$$dG = dU + P dV + V dP - T dS - S dT,$$

а

$$dU = T dS - P dV,$$

тогда

$$dG = T dS - P dV + P dV + V dP - T dS - S dT,$$

или

$$dG = V dP - S dT. \quad (4.75)$$

Сравнение уравнений (4.66) и (4.75) показывает, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad (4.76)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S. \quad (4.77)$$

Из уравнений (4.76) и (4.77) видно, что объем системы является мерой возрастания энергии Гиббса с увеличением давления при  $T = \text{const}$ , а энтропия — мерой убыли энергии Гиббса с увеличением температуры при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ). Графически это представлено на рис. 4.5.

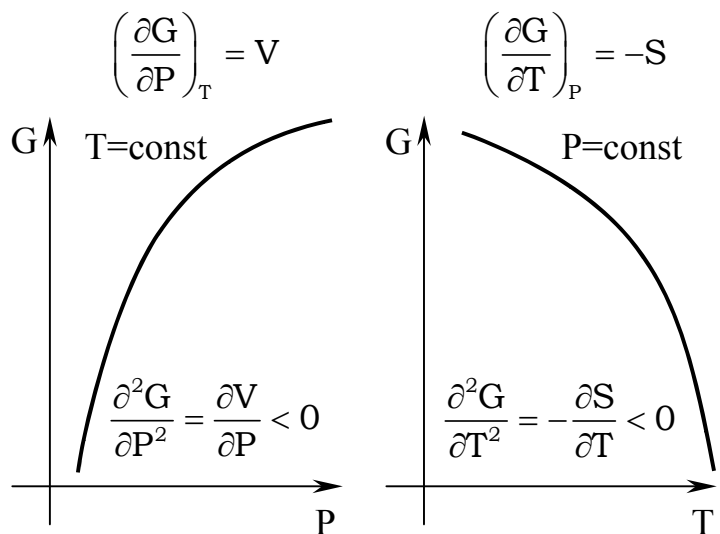


Рис. 4.5. Графическое представление зависимостей (4.76) и (4.77)

#### 4.9.5. Уравнение Гиббса-Гельмгольца (объединенные первое и второе начала термодинамики)

Связь между свободной энергией Гельмгольца и внутренней энергией выражается уравнением (4.38), однако оно не позволяет судить о взаимосвязи указанных величин, так как, кроме  $F$  и  $U$  в (4.38) входит энтропия  $S$ , которая сама есть функция состояния. С учётом (4.51) и после подстановки этого уравнения в (4.38), получаем

$$F = U + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (4.78)$$

Уравнение (4.78) есть уравнение Гиббса-Гельмгольца для процессов, протекающих при  $V = \text{const}$ .

Запишем уравнение (4.78) для двух состояний:

$$F_1 = U_1 + T \left( \frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V,$$

$$F_2 = U_2 + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Вычитая одно уравнение из другого, получим:

$$F_1 - F_2 = (U_1 - U_2) + T \frac{\partial}{\partial T} (F_1 - F_2)_V,$$

или

$$-\Delta F = -\Delta U - T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V$$

Однако, учитывая, что

$$A_V = -\Delta F, \quad \text{а} \quad Q_V = -\Delta U,$$

будем иметь:

$$A_V = Q_V + T \left( \frac{\partial A_V}{\partial T} \right)_V \quad (4.79)$$

Уравнение (4.79) — это другая запись уравнения Гиббса-Гельмгольца для процессов, протекающих при  $V = \text{const}$ . Из (4.79) следует, что, зная работу ( $A_V$ ) и ее зависимость от температуры, можно рассчитать  $Q_V$  процесса.

Аналогичным путем можно прийти к соотношению между изобарно-изотермическим потенциалом и энтальпией.

Связь между свободной энергией Гиббса и энтальпией выражается уравнением (4.33), но в этом выражении связь между энергией Гиббса и энтальпией не является явной, поскольку в (4.33) входит энтропия. Однако, учитывая ранее полученное в п. 4.9.4 выражение (4.77), после соответствующей подстановки получаем

$$G = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (4.80)$$

Выражение (4.80) — это уравнение Гиббса-Гельмгольца для процессов, протекающих при  $P = \text{const}$ .

Запишем уравнение (4.80) для двух состояний:

$$G_1 = H_1 + T \left( \frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_P,$$

$$G_2 = H_2 + T \left( \frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_P.$$

Вычитая уравнение для второго состояния из уравнения для первого, получим:

$$G_1 - G_2 = H_1 - H_2 + T \frac{\partial}{\partial T} (G_1 - G_2),$$

или

$$-\Delta G = -\Delta H - T \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P, \quad (4.81)$$

Учитывая, что

$$A_P = -\Delta G, \quad \text{а} \quad Q_P = -\Delta H, \quad (4.82)$$

С учетом (4.82) уравнение (4.81) будет иметь вид:

$$A_P = Q_P + T \left( \frac{\partial A_P}{\partial T} \right)_P, \quad (4.83)$$

Выражение (4.83) есть также вариант уравнение Гиббса-Гельмгольца для процессов, протекающих при  $P = \text{const}$ .

## 4.10. Химический потенциал

Рассмотренные до настоящего времени первый и второй закон термодинамики, а также характеристические (термодинамические) функции ограничиваются изучением закрытых систем, которые обмениваются с окружающей средой только энергией.

Перейдем к рассмотрению открытых систем, которые с окружающей средой обмениваются не только энергией, но и веществом.

Для описания состояния однородной закрытой системы достаточно было двух параметров, в связи с чем, полученные выражения для характеристических функций, включают только две переменные. В открытой системе число молей веществ  $n$  может меняться, поэтому в число основных параметров состояния необходимо включать и состав системы.

При любых превращениях независимых переменных справедливы следующие две теоремы.

**Первая теорема.** Пусть независимыми переменными являются энтропия ( $S$ ), объем ( $V$ ) и числа молей веществ-компонентов ( $n$ ). Тогда справедливо следующее уравнение:

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i, \quad (4.84)$$

Для доказательства (4.84) внутреннюю энергию рассмотрим как функцию  $S$ ,  $V$  и  $n$ , т. е.

$$U = f(S, V, n)$$

Для  $U$  запишем полный дифференциал:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i, \quad (4.85)$$

Индекс  $n$  означает постоянство чисел молей веществ всех компонентов, т. е. состав системы,  $n_j$  — постоянство всех  $n$ , кроме  $n_i$ .

Если открытая система подвергается изменению, при котором ее состав остается неизменным, то в этом случае ее состояние будет изменяться точно также, как это происходило бы в случае закрытой системы.

В этом случае остаются справедливыми ранее выведенные в п. 4.9.2 для закрытой системы выражения (4.55) и (4.56):

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} = -P,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T,$$

После подстановки выражений (4.55) и (4.56) в (4.85) получим выражение

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i,$$

которое и требовалось доказать.

Величина производной  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j}$  получила название химический потенциал  $\mu_i$   $i$ -го компонента.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j}, \quad (4.86)$$

Химический потенциал есть мера изменения внутренней энергии как характеристической при соответствующих постоянных значениях  $S$ ,  $V$ ,  $n_j$ . Вместе с тем, физический смысл представленного понятия не совсем очевиден. Связано это с тем, что выражение (4.84) относится к открытой системе, в то время как методами термодинамики можно изучать только закрытые системы. Но в любой сложной закрытой системе в результате протекания различных процессов (химических реакций, фазовых превращений и др.) возможно перераспределение чисел молей составляющих систему веществ-компонентов между ее различными частями.

Аналогичным образом, как и в случае  $dU$ , получим выражения для полных дифференциалов остальных функций, т. е.  $F$ ,  $H$  и  $G$ .

Полный дифференциал функции  $F = f(V, T, n)$  запишется следующим образом:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j} dn_i,$$

Учитывая, как показано ранее в п. 4.9.1 (уравнения (4.50) и (4.51)), что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P,$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S,$$

получим

$$dF = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j} dn_i,$$

Энтальпия  $H$  для открытой системы есть функция переменных  $S$ ,  $P$  и  $n$ , т. е.

$$H = f(S, P, n)$$

Полный дифференциал этой функции запишется следующим образом:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,S,n_j} dn_i, \quad (4.87)$$

или с учетом того, что (п. 4.9.3, уравнения (4.63) и (4.64))

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V,$$

выражение (4.87) запишется:

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,S,n_j} dn_i,$$

Полный дифференциал для свободной энергии Гиббса  $G$ , как функции переменных  $T$ ,  $P$  и  $n_i$  запишем следующим образом:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} dn_i,$$

или, принимая во внимание (см. (4.76) и (4.77), п 4.9.4), что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V,$$

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

будем иметь

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} dn_i,$$

**Вторая теорема.** Частные производные всех термодинамических функций по концентрации при постоянстве соответствующих характеристических параметров состояния равны между собой.

Следует доказать, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}, \quad (4.88)$$

Продифференцировав выражение (4.38) для характеристической функции  $F$  (свободная энергия Гельмгольца), получаем выражение (4.48) (п. 4.9.1), а вместо  $dU$  в (4.48) подставим (4.84):

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.89)$$

$$dF = T \cdot dS - P \cdot dV - T \cdot dS - S \cdot dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j} dn_i,$$

После преобразования (4.89) будем иметь:

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i, \quad (4.90)$$

Аналогичные преобразования сделаем для энтальпии  $H$  (4.13), получим, соответственно (4.57). Вместо  $dU$  в (4.57) подставим (4.84):

$$dH = T \cdot dS - P \cdot dV + P \cdot dV + V \cdot dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} dn_i, \quad (4.91)$$



После преобразования (4.91) получим:

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i, \quad (4.92)$$

Продифференцировав выражение для свободной энергии Гиббса  $G$  (4.33), получим выражение (4.74):

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT.$$

В (4.74) вместо  $dH$  подставим выражение (4.70):

$$dG = dU + P \cdot dV - T \cdot dS - S \cdot dT,$$

а, подставив в него (4.84), получим

$$dG = T \cdot dS - P \cdot dV - T \cdot dS - S \cdot dT + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i, \quad (4.93)$$

После преобразования выражение (4.93) приобретает следующий вид:

$$dG = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i, \quad (4.94)$$

Сравнивая (4.90), (4.92) и (4.93) приходим к соотношению (4.88).

Учитывая (4.93), можно заключить, что химический потенциал  $\mu_i$  компонента  $i$  связан с характеристическими функциями следующим образом:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}, \quad (4.95)$$

Тогда с учетом (4.95) уравнения (4.85), (4.90), (4.92) и (4.94) можно переписать в следующем виде:

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad S \cdot dT - V \cdot dP + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (4.96)$$

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (4.97)$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (4.98)$$

$$dG = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (4.99)$$

Уравнения (4.96) – (4.99) это фундаментальные уравнения термодинамики. Они выражают связь между характеристическими и их переменными и, следовательно, дают полную термодинамическую характеристику смеси, состоящей из  $k$  веществ-компонентов.

На практике наибольшее применение получило выражение химического потенциала через свободную энергию Гиббса поскольку процессы, связанные с изменением состава системы, изучаются большей частью при  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ .

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}, \quad (4.100)$$

Из (4.100) следует, что химический потенциал  $i$ -го компонента является парциальной молярной величиной свободной энергии Гиббса.

Характеристическая функция  $G$  является экстенсивной величиной и характеризует только чистое вещество, химический потенциал  $\mu_i$ , как термодинамическая функция — интенсивная величина и она характеризует вещество, входящее в состав раствора и, следовательно, испытывающее воздействие всех остальных компонент.

Проинтегрируем уравнения (4.96) – (4.99) при условии постоянства всех интенсивных параметров ( $P$ ,  $T$ ,  $\mu$ ) и получим следующие выражения:

$$U = T \cdot S - P \cdot V + \sum_i^k \mu_i n_i, \quad (4.101)$$

$$H = T \cdot S + \sum_i^k \mu_i n_i,$$

$$F = -P \cdot V + \sum_i^k \mu_i n_i,$$

$$G = \sum_i^k \mu_i n_i,$$

Далее, продифференцируем выражение (4.101):

$$dU = T \cdot dS + S \cdot dT - P \cdot dV - V \cdot dP + \sum_i^k \mu_i dn_i + \sum_i^k n_i d\mu_i, \quad (4.102)$$

Приравняем выражения (4.102) и (4.96)

$$\begin{aligned} T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i &= \\ = T \cdot dS + S \cdot dT - P \cdot dV - V \cdot dP + \sum_i^k \mu_i dn_i + \sum_i^k n_i d\mu_i, \end{aligned} \quad (4.103)$$

После преобразования (4.103) получим:

$$S \cdot dT - V \cdot dP + \sum_i^k n_i d\mu_i = 0, \quad (4.104)$$

Для процессов, протекающих при  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ , на основании (4.104) можно записать:

$$\sum_i^k n_i \cdot d\mu_i = 0, \quad (4.105)$$

Выражение (4.105) есть уравнение Гиббса-Дюгема. Оно связывает друг с другом изменение химических потенциалов компонентов в изобарно-изотермическом процессе и широко используется в термодинамике растворов.

#### 4.11. Термодинамика химического равновесия

Равновесие в обратимых химических реакциях описывается законом действия масс, который утверждает, что в состоянии равновесия отношение произведений концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная, называемая константой равновесия. Этот закон можно вывести термодинамическим путем независимо от того, известен или нет кинетический закон, т. е. известна ли связь между скоростью реакции и концентрацией.

Рассмотрим в условиях равновесия реакцию, протекающую в газовой фазе при  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ :



Через  $\mu_A$ ,  $\mu_B$ ,  $\mu_C$ ,  $\mu_D$  обозначим химические потенциалы реагирующих веществ при равновесии. Изменения, отнесенные к молям веществ А, В,

C и D, представляют собой химические потенциалы этих веществ:

$$\mu_A = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{P,T,n_B,n_C,n_D}, \quad \mu_C = \left( \frac{\partial G}{\partial n_C} \right)_{P,T,n_A,n_B,n_D}.$$

В состоянии равновесия изобарно-изотермический потенциал достигает минимального значения,  $\Delta G = 0$ , а химические потенциалы реагирующих веществ равны между собой

$$\mu_A = \mu_B = \mu_C = \mu_D.$$

При равновесии

$$\sum \mu_i \cdot n_i = 0. \quad (4.107)$$

Для реакции (4.106) выражение (4.107) запишется следующим образом:

$$\sum \mu_i \cdot n_i = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B. \quad (4.108)$$

Для веществ A и B химический потенциал берется со знаком минус, поскольку эти вещества в результате химической реакции расходуются и их химические потенциалы уменьшаются.

Химический потенциал веществ, участвующих в реакции (4.106) через концентрации реагирующих веществ имеет вид:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln C_A, \quad \mu_D = \mu_D^0 + RT \ln C_D,$$

или для i-го компонента

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i. \quad (4.109)$$

Учитывая (4.109), уравнение (4.108) для состояния равновесия перепишем:

$$(c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT(c \ln C_C + d \ln C_D - a \ln C_A - b \ln C_B) = 0,$$

или

$$\ln \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} = -\frac{1}{RT} (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0). \quad (4.110)$$

Правая часть уравнения (4.110) зависит только от температуры и при ее постоянстве ( $T = \text{const}$ ) для реакции (4.106) есть величина постоянная и ее можно обозначить через  $\ln K_C$ . Тогда константа химического

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (4.111)$$

Константу химического равновесия можно выразить через парциальные давления веществ, участвующих в реакции (4.106) следующим образом:

$$K_P = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}. \quad (4.112)$$

Константу химического равновесия можно записать через мольно-объемные концентрации реагирующих веществ. Парциальное давление идеальных газов связано с концентрацией уравнением Менделеева-Клапейрона (4.16), откуда

$$p = \frac{n}{V} RT \quad \text{или} \quad p = CRT,$$

где  $C$  — мольно-объемная концентрация.

Тогда

$$K_P = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot (RT)^{\sum \Delta n},$$

или

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\sum \Delta n}.$$

где  $\sum \Delta n = (c + d) - (a + b)$

Парциальное давление для идеальных газов связано с общим давлением ( $P_{\text{общ}}$ ) и мольной долей вещества ( $N_i$ ) в смеси равенством

$$p_i = N_i \cdot P_{\text{общ}}. \quad (4.113)$$

Учитывая (4.113), уравнение (4.112) можно записать:

$$K_P = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{N_C^c \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b} \cdot (P_{\text{общ}})^{\sum \Delta n}.$$

#### 4.11.1. Уравнение изотермы химической реакции

Выведем соотношение между изменением изобарно-изотермического

потенциала химической реакции и константой равновесия методом термодинамических потенциалов.

Для этого вновь рассмотрим химическую реакцию (4.106), протекающую в газовой фазе при  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ , но в условиях, отличных от равновесных. Допустим, что в системе имеется настолько большое количество веществ А, В, С и D, что в результате взаимодействия  $a$  молей вещества А и  $b$  молей вещества В состав и общее давление системы не меняется. Если прореагировали такие количества веществ, то изменение изобарно-изотермического потенциала системы будет определяться равенством:

$$\Delta G = \sum \mu_i n_i = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B, \quad (4.114)$$

причем  $\Delta G < 0$  и, следовательно, система совершает работу за счет изменения концентрации и убыли  $\Delta G$ .

Подставляя химические потенциалы  $\mu_C$ ,  $\mu_D$ ,  $\mu_A$ ,  $\mu_B$ , выраженные соотношением

$$\mu_i = \mu_i^0 RT \ln p_i,$$

в выражение (4.114) получим:

$$\Delta G = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT(c \ln p_C + d \ln p_D - a \ln p_A - b \ln p_B). \quad (4.115)$$

При условии, что  $\Delta G = 0$ , справедливо следующее равенство

$$\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = -RT \ln K_p.$$

С учётом него, выражение (4.115) перепишем в виде

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT(c \ln p_C + d \ln p_D - a \ln p_A - b \ln p_B),$$

или

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} - \ln K_p \right). \quad (4.116)$$

Соотношение (4.116) можно переписать и в другом виде:

$$\Delta G = RT(N_i \ln p_i - \ln K_p).$$

Для процессов, протекающих при  $T = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ , изменение изохорно-изотермического потенциала  $\Delta F$  определяется уравнением, аналогичным уравнению (4.116). Выражая состав системы через кон-

$$\Delta F = RT \left( \ln \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} - \ln K_C \right). \quad (4.117)$$

Уравнения (4.116) и (4.117) называются уравнениями изотермы химической реакции или уравнениями Вант-Гоффа.

Если к веществам, участвующим в реакции, законы идеальных газов неприменимы, то вместо парциальных давлений пользуются активностями.

Если парциальные давления всех участников химической реакции в исходной неравновесной смеси равны  $p_i = 1$  атм., то из (4.116) следует, что

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P, \quad (4.118)$$

или из (4.118)

$$K_P = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H_T^0}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}},$$

где  $G_T^0$  — стандартный изобарно-изотермический потенциал химической реакции при выбранной температуре.

Заменив в (4.116)  $-RT \ln K_P$  на  $G_T^0$  получим:

$$\Delta G = G_T^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b},$$

или

$$\Delta G = \Delta G_T^0 + \Delta G^P. \quad (4.119)$$

Из (4.119) следует, что изменение изобарно-изотермического потенциала химической реакции состоит из двух частей. Первая часть  $\Delta G^0$  — изменение для реакции, в которой как реагирующие вещества, так и продукты реакции, взяты в стандартном состоянии. Для реакции (4.106)  $\Delta G^0$  есть величина постоянная при  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ , зависящая только от природы реагирующих веществ. Вторая часть в (4.119) устанавливает зависимость  $\Delta G$  химической реакции от состава реакционной смеси. Она представляет собой увеличение изобарно-изотермического потенциала, которое получается при переходе реагирующих веществ, взятых при произвольно выбранных парциальных давлениях (или концентрациях), в продукты реакции, также взятых при произвольно выбранных давлениях.

### 4.11.2. Уравнения изобары химической реакции

Химическое равновесие есть динамический процесс, и оно смещается в ту или другую сторону при изменении внешних воздействий. На положение химического равновесия, а, значит, и на константу равновесия значительное влияние оказывает температура.

Зависимость константы химического равновесия от температуры при  $P = \text{const}$  получим, исходя из изотермы химической реакции (4.116) и уравнения Гиббса-Гельмгольца (4.80):

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P, \quad (4.120)$$

Продифференцируем уравнение (4.116) по температуре, учитывая, что парциальные давления  $p_C$ ,  $p_D$ ,  $p_A$ ,  $p_B$  и, следовательно, от температуры не зависят. Тогда

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = R \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} - R \ln K_P - RT \frac{d \ln K_P}{dT}.$$

В (4.120) подставим результат дифференцирования (4.116) и получим:

$$\Delta G = \Delta H + RT \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} - RT \ln K_P - RT^2 \frac{d \ln K_P}{dT}. \quad (4.121)$$

Далее, приравняем (4.116) и (4.121)

$$RT \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} - RT \ln K_P = \Delta H + RT \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} - RT \ln K_P - RT^2 \frac{d \ln K_P}{dT}.$$

Из последнего уравнения следует, что:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (4.122)$$

Уравнение (4.122) получило название изобары химической реакции.

Для расчетов равновесия при различных температурах уравнение (4.122) проинтегрируем, но прежде запишем его в более удобной форме:

$$d \ln K_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \cdot dT. \quad (4.123)$$

В узком интервале температур (порядка несколько десятков градусов) тепловой эффект химической реакции ( $\Delta H$ ) не зависит от температуры. Поэтому, после интегрирования (4.123) получим:



$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B, \quad (4.124)$$

где  $B$  — постоянная интегрирования.

В соответствии с уравнением (4.124)  $\ln K_p$  есть линейная функция обратной температуры, т. е.  $\ln K_p = f(1/T)$ . Тангенс угла наклона прямой  $\ln K_p = f(1/T)$  к оси абсцисс равен  $-\Delta H/R$ , а отрезок на оси ординат соответствует постоянной интегрирования  $B = \Delta S^0/R$  (рис. 4.6.).

Таким образом, изучение химических равновесий позволяет получить информацию не только для расчета концентраций веществ, но и для определения энтальпий и энтропий химических реакций.

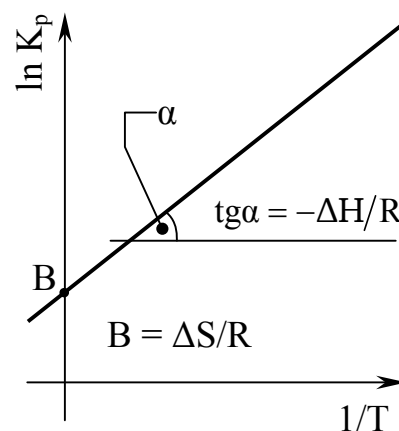


Рис. 4.6. Графическое представление зависимости (4.124)

#### 4.11.3. Уравнение изохоры химической реакции

Для вывода уравнения изохоры химической реакции используем уравнение изотермы химической реакции (4.117) и уравнение Гиббса-Гельмгольца (4.78):

$$\Delta F = \Delta U + T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V. \quad (4.125)$$

Продифференцируем уравнение (4.117) по температуре при  $V = \text{const}$ :

$$\left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = R \ln \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} - R \ln K_C - RT \frac{d \ln K_C}{dT}. \quad (4.126)$$

В уравнение (4.125) вместо  $\left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V$  подставим (4.126) и получим:

$$\Delta F = \Delta U + RT \ln \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} - RT \ln K_C - RT^2 \frac{d \ln K_C}{dT}. \quad (4.127)$$

Далее приравняем (4.117) и (4.127)

$$RT \ln \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} - RT \ln K_C = \Delta U + RT \ln \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} - RT \ln K_C - RT^2 \frac{d \ln K_C}{dT}.$$

После преобразования этого уравнения получим:

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

или

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (4.128)$$

Уравнение (4.128) есть уравнение изохоры химической реакции.

Из уравнений изобары и изохоры следует, что константа химического равновесия увеличивается с ростом температуры в эндотермических реакциях ( $\Delta H > 0$ ). В случае экзотермической реакции ( $\Delta H < 0$ ) константа увеличивается с понижением температуры.

#### 4.11.4. Зависимость константы химического равновесия от давления

На состояние химического равновесия кроме температуры значительное влияние оказывает давление. Для идеальных газов константы  $K_C$  и  $K_P$  не зависят от давления и не могут быть использованы для исследования давления на состояние химического равновесия. От давления зависит только константа  $K_N$

$$K_N = K_P P^{\sum \Delta n}, \quad (4.129)$$

где  $K_N$  —

$P$  — общее давление газовой смеси,

$\sum \Delta n$  — изменение числа молей веществ, происходящих в результате химической реакции.

Прологарифмируем выражение (4.129):

$$\ln K_N = \ln K_P - \sum \Delta n \ln P. \quad (4.130)$$

Далее продифференцируем (4.130) по давлению ( $P$ ), учитывая, что  $K_P$  от давления не зависит и является лишь функцией температуры:

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = - \frac{\sum \Delta n}{P}.$$

Если до начала реакции, согласно уравнения Менделеева-Клапейрона (4.16),

$$PV_1 = n_1RT,$$

а после реакции

$$\frac{d \ln K_N}{dP} < 0 \quad PV_2 = n_2RT,$$

то изменение объема в результате реакции будет

$$V_2 - V_1 = (n_2 - n_1)RT \frac{1}{P},$$

или

$$\frac{\Delta V}{RT} = \frac{\Delta n}{P}.$$

Следовательно, при  $T = \text{const}$  будем иметь:

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT}. \quad (4.131)$$

Уравнение (4.131) есть уравнение Планка, согласно которому изменение давление не влияет на равновесие химических реакций, протекающих без изменения объема ( $\Delta V = 0$ ,  $\frac{d \ln K_N}{dP} = 0$ ). Увеличение внешнего давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объема (если  $\Delta V < 0$ ,  $\frac{d \ln K_N}{dP} > 0$ ), т. е.  $K_N$  увеличивается с ростом давления. Уменьшение давления способствует протеканию реакции, сопровождающейся увеличением объема ( $\Delta V > 0$ ,  $\frac{d \ln K_N}{dP} < 0$ ).

## 5. КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### 5.1. Скорость физико-химических процессов

**Раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания физико-химических процессов, называется химической кинетикой.** Изучение кинетики превращений дает возможность выяснить реальный механизм протекания процесса, позволяет управлять им, осуществлять математическое моделирование, решать задачи по его оптимизации и автоматизации.

В химической кинетике различают гомогенные и гетерогенные процессы. Гомогенные процессы протекают во всем объеме, и реагирующие вещества находятся в одной фазе. В этом случае молекулы всех реагирующих веществ находятся в одинаковых условиях. Гетерогенные процессы протекают на границе раздела фаз. Они широко применяются в приборостроении: окисление и травление металлов и полупроводников, получение защитных покрытий и т. д.

В основе физико-химических процессов лежит химическое превращение одних веществ в другие, т. е. химическая реакция. Следовательно, такие физико-химические взаимодействия можно характеризовать скоростью.

**Скоростью физико-химического процесса называется изменение количества реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства.** Реакционным пространством в гомогенной системе служит объем сосуда, в котором происходит взаимодействие, в гетерогенной — поверхность раздела фаз.

Выражение для средней скорости гомогенного процесса имеет вид

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau},$$

где  $\Delta n = n_2 - n_1$ ,  $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$ ;

$n_1$  и  $n_2$  — количество молей изменяющегося в реакции вещества в моменты времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$ ;

$V$  — объем реакционного пространства, л.

Скорость физико-химического процесса всегда величина положительная, поэтому перед дробью ставят знак « $\pm$ ». Измеряется скорость в моль/л·с.

Количество вещества ( $n$ , моль), отнесенное к занимаемому им объему ( $n/V$ ), есть мольная концентрация ( $c$ ). Поэтому **скорость гомогенной реакции можно определить как изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени.** Если в моменты времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$  концентрация реагирующего вещества была соответственно  $c_1$  и  $c_2$ , то отношение

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau},$$

выражает среднюю скорость гомогенного процесса.

Реакции в гетерогенных системах, как правило, отличаются сложностью и протекают по стадиям:

- процесс переноса исходных веществ к поверхности раздела фаз;
- адсорбция исходных веществ на границе раздела фаз;
- непосредственно сама химическая реакция;
- десорбция продуктов реакции;
- отвод продуктов реакции от поверхности раздела фаз.

Ввиду того, что эти стадии протекают последовательно, скорость процесса определяется самой медленной стадией (лимитирующей). Выражение для средней скорости гетерогенного процесса имеет вид:

$$v_{\text{гетер}} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau},$$

где  $S$  — площадь межфазной поверхности.

Размерность скорости гетерогенной реакции моль/м<sup>2</sup>·с.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления (для реакций с участием газов), присутствия в системе катализаторов, от поверхности взаимодействия реагирующих веществ (в случае гетерогенной реакции) и т.д.

## 5.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Необходимым условием осуществления химического взаимодействия является столкновение реагирующих частиц. Столкновение их в некотором реакционном пространстве при заданной температуре происходит тем чаще, чем больше этих частиц. Поэтому скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ. И эта зависимость выражается основным законом химической кинетики — **законом действующих масс (ЗДМ): скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.**

Для реакции (4.106)

$$v_{\text{гом}} = k \cdot C_A^b \cdot C_B^b, \quad (5.132)$$

где  $v_{\text{гом}}$  — скорость реакции;

$k$  — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции;

$C_A$  и  $C_B$  — концентрации реагирующих веществ, моль/л;  
 $a, b$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Физический смысл константы скорости ( $k$ ): она показывает, с какой скоростью протекает реакция при концентрациях взаимодействующих веществ, равных 1 моль/л.

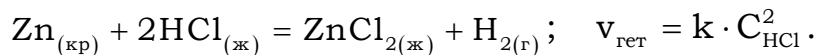
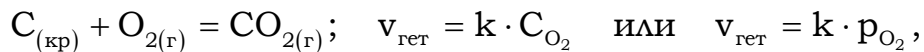
$$k = v \quad C_A = C_B = 1 \text{ моль/л.}$$

Если реагирующие вещества находятся в газообразном состоянии, то вместо концентраций в законе действия масс можно использовать их парциальные давления.

$$v_{\text{гом}} = k \cdot p_A^a \cdot p_B^b.$$

Константа скорости  $k$  зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, но не зависит от концентрации реагирующих веществ и парциальных давлений, если вещества находятся в газообразной фазе.

В случае гетерогенных процессов в закон действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или растворе. Концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно постоянны и входят в константу скорости.



Так как гетерогенные процессы протекают на границе раздела фаз, то чем больше поверхность взаимодействия, тем больше вероятность столкновения взаимодействующих частиц, находящихся в разных фазах, и, следовательно, больше скорость гетерогенной реакции.

Закон действия масс справедлив только для наиболее простых реакций, протекающих в газах или разбавленных растворах. Для сложных гомогенных реакций, представляющих совокупность параллельно или последовательно протекающих процессов, закон применим для каждой отдельной стадии, но не для всей реакции в целом. В гетерогенных процессах закон действия масс применим лишь тогда, когда лимитирующей стадией является непосредственно химическая реакция.

### 5.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Зависимость скорости физико-химического процесса от температуры приближенно выражается правилом Вант-Гоффа: при увеличении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость химической реакции возрастает

примерно в 2 – 4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (5.133)$$

где  $v_{t_1}$  и  $v_{t_2}$  — скорости реакции соответственно при температурах  $t_1$  и  $t_2$ ;

$\gamma$  — температурный коэффициент скорости (значения изменяются от 2 до 4), показывающий, во сколько раз увеличится скорость реакции с повышением температуры на  $10^\circ\text{C}$ .

Численное значение  $\gamma$  зависит от природы реагирующих веществ и для данной реакции есть величина постоянная.

Учитывая, что при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л скорость реакции численно равна константе скорости  $k$ , выражение (5.133) можно представить в виде

$$k_{t_2} = k_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (5.134)$$

где  $k_{t_2}$ ,  $k_{t_1}$  — константы скоростей реакций при температурах  $t_2$  и  $t_1$ .

Из уравнений (5.133), (5.134) следует, что температурный коэффициент скорости реакции при разнице  $t_2 - t_1 = 10^\circ\text{C}$  равен

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma, \quad (5.135)$$

Увеличение скорости химической реакции с повышением температуры связано с возрастанием числа молекул, обладающих избыточной энергией. Для того, чтобы произошла реакция, т.е. чтобы образовались новые молекулы необходимо вначале разорвать или ослабить связи между атомами исходных веществ. На это необходимо затратить определенную энергию. Если сталкивающиеся частицы будут обладать такой энергией, что столкновение их может привести к перестройке атомов и к образованию молекул нового вещества.

**Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы столкновение было эффективным, называется энергией активации ( $E_a$ )**, а частицы, обладающей такой энергией, называются активными. С повышением температуры возрастает доля активных частиц.

На рис. 5.1 представлено графически изменение энергий реагирующих веществ в ходе реакции.

Энергия  $E_1$  характеризует исходные вещества,  $E_3$  — продукты реакции. В ходе реакции энергия возрастает до значений  $E_2$  (точка К), а затем уменьшается до значения  $E_3$ . Разница энергий  $E_2 - E_1$  — энергетический барьер (или, по другому, энергия активации  $E_a$ ), который должны

преодолеть частицы, чтобы соударения были эффективными. Для прямой реакции она равна разности  $E_2 - E_1$ , для обратной  $E_2 - E_3$ .

На представленной схеме средняя энергия ( $E_3$ ) продуктов реакции меньше энергии ( $E_1$ ) исходных веществ, следовательно реакция протекает с выделением теплоты (экзотермическая реакция,  $\Delta H < 0$ ). Средняя энергия продуктов реакции  $E_3$  может быть больше средней энергии  $E_1$  исходных веществ, тогда реакция протекает с поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$ , эндотермическая реакция).

Функциональную зависимость скорости реакции от температуры выражает **уравнение Аррениуса**:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}},$$

где  $k$  — константа скорости;

$E_a$  — энергия активации, кДж/моль;

$R$  — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль · К;

$T$  — абсолютная температура, К;

$e$  — основание натурального логарифма;

$A$  — предэкспоненциальный множитель (постоянная величина для данной реакции).

$$A = Z \cdot P,$$

где  $Z$  — число соударений;

$P$  — стерический множитель, учитывающий ориентацию частиц в реакционном пространстве. Численное значение  $P$  находится в пределах  $10^{-9} - 1$ .

Зная  $k_{T_1}$  и  $k_{T_2}$ , можно вычислить  $E_a$  из соотношения

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}.$$

Таким образом энергия активации ( $E_a$ ) является одним из основных параметров, характеризующих зависимость скорости реакции от температуры. Численное значение  $E_a$  зависит от природы реагирующих веществ и от катализатора. Она необходима для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления сил отталкивания между электронными оболочками при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ. **Чем больше значение  $E_a$ , тем меньше скорость химической реакции.**

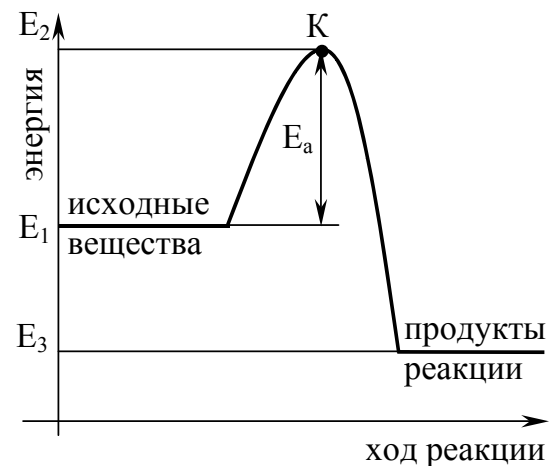


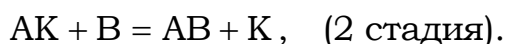
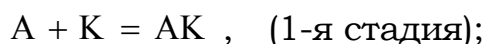
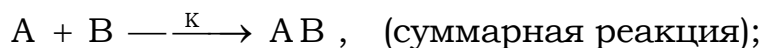
Рис. 5.1. Энергетическая диаграмма для экзотермической реакции



## 5.4. Зависимость скорости реакции от катализатора

Одним из наиболее распространенных в практике способов изменения скорости процессов является катализ. Каталитическими называются реакции, протекающие с участием катализаторов — веществ, которые, участвуя в реакции и влияя на её скорость, сами к концу неё остаются химически неизменными. Это специфические вещества, которые могут как ускорять реакцию (тогда они являются катализаторами), так и замедлять её (в этом случае они называются ингибиторами).

Основным положением теории каталитических реакций является представление об образовании промежуточных соединений катализатора с реагирующими веществами с последующим распадом этих соединений и регенерацией катализатора. Схематически этот процесс можно представить:



Химическое взаимодействие катализатора с исходными веществами сопровождается изменением энергии активации  $E_a$ . В присутствии активатора скорость реакции увеличивается, т. к.  $E_a$  уменьшается, в присутствии ингибитора (замедлителя) скорость реакции уменьшается, т. к.  $E_a$  увеличивается. Влияние катализатора на скорость реакции представлено на рис. 5.2.

## 5.5. Равновесие в физико-химических процессах. Принцип Ле Шателье

По принципу обратимости все физико-химические процессы можно разделить на обратимые, идущие одновременно в двух противоположных направлениях, и необратимые, идущие до конца в данном направлении.

**Состояние процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, называется химическим равновесием**

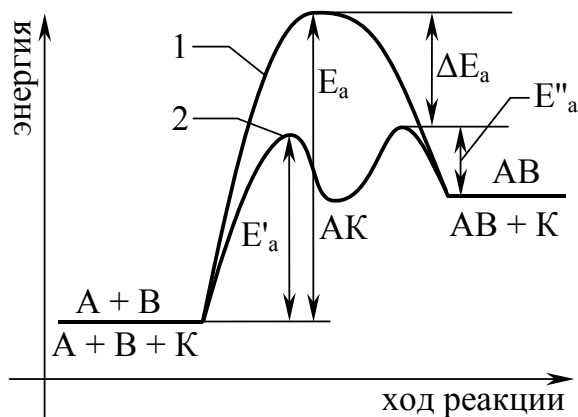


Рис. 5.2. Влияния катализатора на скорость реакции: — изменение энергии реакции в отсутствие (1) и в присутствии (2) катализатора

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} \cdot \quad (5.136)$$

Из термодинамики (глава 3.7, разд. 4.7, разд. 4.9, п. п. 4.9.1, 4.9.4, 4.9.5) известно, что любая реакция протекает самопроизвольно в направлении снижения свободной энергии Гиббса (Гельмгольца). Пределом этого снижения является минимальное значение  $G$  ( $F$ ), отвечающее состоянию равновесия системы. Состояние равновесия наиболее устойчиво, и всякое отклонение от него требует затраты энергии (не может быть самопроизвольным). На рис. 5.3 представлена зависимость энергии Гиббса системы  $A \rightleftharpoons B$  от состава реакционной смеси.

Процесс  $A \rightarrow B$  протекает самопроизвольно до тех пор, пока свободная энергия системы уменьшится до минимального значения  $G^{\min}$ . Процесс  $B \rightarrow A$  самопроизвольно протекает до тех пор пока свободная энергия Гиббса уменьшится до  $G^{\min}$ . Точка  $C$  на оси абсцисс, отвечающая минимальному значению свободной энергии Гиббса.  $G^{\min}$ , определяет равновесный состав смеси при заданных условиях. Состояние равновесия характеризуется равенством.

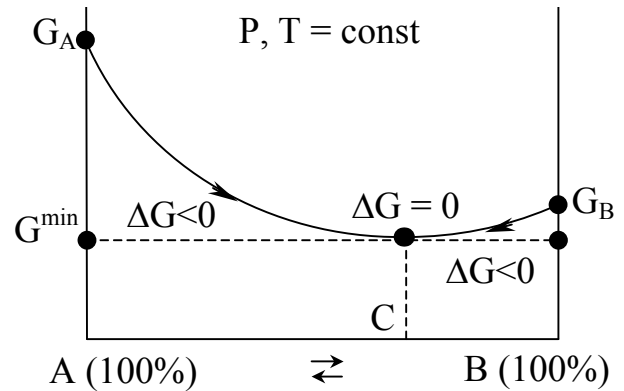


Рис. 5.3. Изменение энергии Гиббса в системе  $A \rightleftharpoons B$

$$\Delta G = 0 \quad \text{и} \quad \Delta F = 0 \quad (5.137)$$

Если выражение (5.136) является кинетическим условием равновесия, то выражение (5.137) — термодинамическим условием равновесия.

Численно химическое равновесие характеризуется величиной константы равновесия. В общем случае для обратимой реакции (4.106) с учётом нижепривдѐнных условий:

$$v_{\text{пр}} = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b; \quad v_{\text{обр}} = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d; \quad v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}};$$

Имеем такое же выражение, как и (4.111), но выведенное в п. 4.11 исходя из иных предпосылок.

$$\frac{k_1}{k_2} = K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b},$$

где  $K_C$  — константа равновесия;

$C_C, C_D, C_A, C_B$  — равновесные концентрации веществ, моль/л.

Для газообразных систем можно использовать равновесные парциальные давления газов. Тогда выражение приобретёт такой же вид, как и уравнение (4.112). С учетом того, что, согласно уравнения Менделеева-Клапейрона (4.16), в газовых системах  $P = CRT$ ,

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}, \quad (5.138)$$

где  $\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}}$  — изменение числа молей газообразных веществ в результате реакции.

В конденсированных системах (отсутствие газовой фазы)  $K_P = K_C$  ( $\Delta n = 0$ ).

В гетерогенных системах в выражения констант равновесия ((4.111), (4.112)) входят только концентрации жидких и газообразных веществ или парциальные давления (для газов). Например, для равновесной системы



$$K_C = C_{\text{CO}_2} \quad \text{или} \quad K_P = p_{\text{CO}_2}.$$

Физический смысл  $K_C$  ( $K_P$ ): константа равновесия определяет предел (глубину) протекания процесса в выбранном направлении, показывая, какие вещества (исходные или продукты реакции) преобладают в равновесной системе. Если  $K > 1$ , равновесие смещено вправо, т. е. в равновесной системе преобладают продукты реакции, и наоборот, при  $K < 1$  — равновесие смещено влево, преобладают исходные вещества.

Численное значение  $K_C$  ( $K_P$ ) зависит от природы реагирующих веществ, температуры и не зависит от концентраций (парциальных давлений) и присутствия катализатора.

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнениями изобары (для  $P, T = \text{const}$ ) и изохоры ( $V, T = \text{const}$ ).

$$\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \quad \text{— уравнение изобары,} \quad (5.139)$$

$$\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} = \frac{\Delta U}{R \cdot T^2} \quad \text{— уравнение изохоры.} \quad (5.140)$$

(Вывод уравнений (5.139) и (5.140) дан в п. п. 4.11.2 и 4.11.3). С повышением температуры константа равновесия увеличивается в эндотермических реакциях и уменьшается в экзотермических реакциях.

Зная константу равновесия при температурах  $T_1$  и  $T_2$  можно рассчитать величину теплового эффекта, при  $P = \text{const}$ .

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

Константа равновесия  $K_p$  ( $K_c$ ) связана со свободной энергией Гиббса (Гельмгольца) следующими соотношениями (вывод см. п. 4.11.1):

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (P, T = \text{const}), \quad (5.141)$$

$$\Delta F = -R \cdot T \cdot \ln K_c \quad (V, T = \text{const}). \quad (5.142)$$

Выражения (5.141), (5.142) являются уравнениями изотермы химической реакции (или уравнениями Вант-Гоффа). Главное значение изотермы реакции заключается в том, что она позволяет рассчитать  $\Delta G$  и  $\Delta F$  обратимой реакции и определить в каком направлении и до какого предела протекает реакция при данных условиях. **Если  $\Delta G < 0$  и  $K_p > 1$ , то реакция протекает в прямом направлении и в системе преобладают продукты реакции; если  $\Delta G > 0$  и  $K_p < 1$  — реакция протекает в обратном направлении и в системе преобладают исходные вещества; при  $\Delta G = 0$ ,  $K_p = 1$  — исходные вещества при данной температуре находятся в равновесии с продуктами реакции.**

Состояние химического равновесия существует при строго определенных условиях: концентрации, температуре, давлении. При изменении одного из этих условий равновесие нарушается.

Направление смещения химического равновесия при изменении условий определяется **принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается воздействие (изменяются концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие.**

При увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону продуктов реакции и наоборот.

При повышении давления равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением давления, т. е. в сторону образования меньшего числа молей газообразных веществ. Если реакция идет без изменения объема, то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермического процесса ( $\Delta H > 0$ ), а понижение — в сторону экзотермической реакции ( $\Delta H < 0$ ). Так, в экзотермической реакции  $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta H < 0$  повышение температуры способствует обратному процессу разложения  $\text{H}_2\text{O}$ , идущему с поглощением теплоты, т. е. равновесие сместится в сторону исходных веществ. В эндотермической реакции  $2\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}$ ,  $\Delta H > 0$  повышение температуры способствует процессу образования  $\text{NO}$ , т. е. равновесие сместится в сторону продуктов реакции.

## 6. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### 6.1. Общая характеристика растворов электролитов. Способы выражения концентрации

**Электролитами** называются вещества, которые в растворе (или в расплаве) полностью или частично состоят из ионов и способны проводить электрический ток. Электропроводность электролитов обусловлена направленным движением ионов в электрическом поле, поэтому их называют ионными проводниками или проводниками второго рода. К ним относятся расплавы многих солей, оксидов и гидроксидов, гидридов s-металлов, а также водные растворы кислот, гидроксидов и солей. Далее будут рассмотрены только водные растворы электролитов.

Важной характеристикой растворов электролитов является их концентрация — содержание растворенных веществ в определенном количестве раствора или растворителя. Известны различные способы выражения концентраций растворов, но наиболее часто используют следующие:

- **массовая доля ( $\omega$ )** — отношение массы растворенного вещества ( $m'$ , г) к массе раствора ( $m$ , г):

$$\omega = \frac{m'}{m}, \quad m = m' + m''.$$

где  $m''$  — масса растворителя, г.

Массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах (процентная концентрация), — масса растворенного вещества в 100 г раствора.

Например: 15%-й раствор NaCl состоит из 15 г кристаллической соли NaCl и 85 г воды в 100 г раствора;

- **молярная концентрация** или **молярность ( $C_M$  или  $M$ )**, — число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m'}{M \cdot V} = \frac{n}{V}, \text{ моль/л,}$$

где  $n = \frac{m'}{M}$  — количество вещества, моль;

$M$  — молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$V$  — объем раствора, л.

Например: 2 М раствор  $H_2SO_4$  содержит в 1 л раствора 2 моля  $H_2SO_4$ , или  $2 \times 98 = 196$  г ( $M_{H_2SO_4} = 98$  г/моль);

- **эквивалентная концентрация** или **нормальность ( $C_N$  или  $n$ )** — число эквивалентов растворенного вещества в 1 л. раствора:

$$C_H = \frac{m'}{\mathcal{E} \cdot V} = \frac{n_{\mathcal{E}}}{V}, \text{ моль-экв/л,}$$

где  $\mathcal{E}$  — эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль;  
 $n_{\mathcal{E}}$  — число молей эквивалентов.

Пример: 2 н раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  содержит в 1 л раствора 2 Э  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , или  $2 \cdot \frac{98}{2} = 98 \text{ г}$  ( $\frac{98}{2}$  — эквивалентная масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

По количеству растворенного вещества растворы условно делят на разбавленные и концентрированные.

## 6.2. Электролитическая диссоциация

При растворении в воде или других растворителях, состоящих из полярных молекул, электролиты подвергаются электролитической диссоциации, т.е. в большей или меньшей степени распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы — катионы и анионы. Необходимым условием электролитической диссоциации является наличие в растворяемом веществе ионных или полярных связей, а также полярность самого растворителя, численно характеризуемая величиной относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ).

Диэлектрическая проницаемость воды равна 81, что обуславливает ее высокую ионизирующую способность.

В зависимости от структуры растворяемого вещества в безводном состоянии различают два механизма распада электролита на ионы:

- диссоциация солей, т. е. кристаллов с ионной структурой ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и т. д.). В этом случае имеет место взаимодействие между ионами, расположенными на поверхности кристаллов, и полярными молекулами воды (ион-дипольное взаимодействие). Например, когда кристалл соли — хлорида натрия  $\text{NaCl}$  попадает в воду, то расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды: к ионам натрия молекулы воды притягиваются отрицательными концами, к ионам хлора — положительными (рис. 6.1). В то же время вода с такой же силой притягивает к себе ионы и испытывает толчки

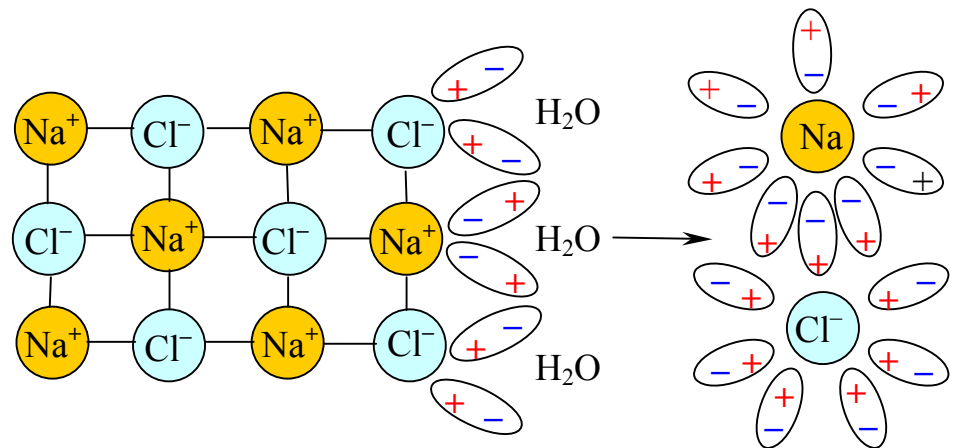


Рис. 6.1. Схема диссоциации соли в воде на примере хлорида натрия

со стороны других молекул находящихся в растворе. В результате ионы отделяются от кристалла и переходят в раствор.

- диссоциация полярных молекул ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и т. д.). Под действием молекул воды происходит расхождение зарядов в полярной молекуле (поляризация), что приводит к распаду ее на ионы (диполь-дипольное взаимодействие). Схема диссоциации полярных молекул показана на рис. 6.2.

Следует отметить, что перешедшие в раствор ионы находятся не в свободном состоянии, а остаются связанными с молекулами воды, т. е. находятся в гидратированном состоянии. В уравнениях диссоциации обычно воду опускают и пишут только ионы. Отсюда в общем виде процесс электролитической диссоциации можно выразить уравнением

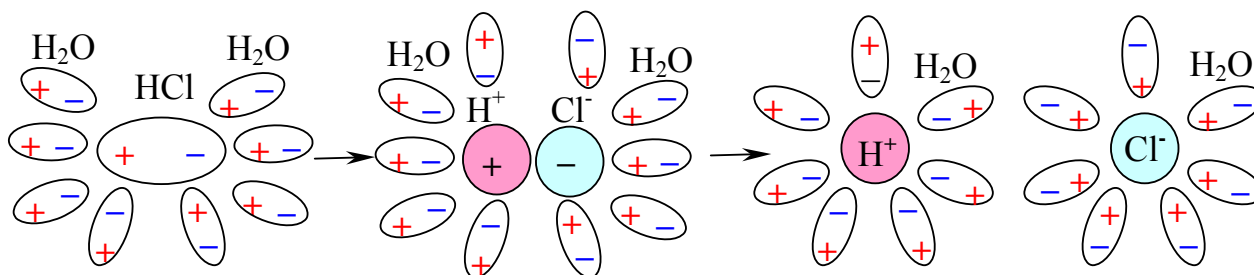


Рис. 6.2. Схема диссоциации полярных молекул в растворе на примере хлороводорода



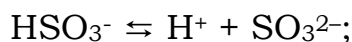
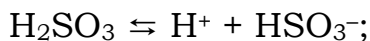
Для количественной оценки процесса электролитической диссоциации введено понятие степени диссоциации ( $\alpha$ ). **Отношение числа молекул, распавшихся на ионы ( $N$ ), к общему числу молекул ( $N_0$ ) называется степенью диссоциации ( $\alpha$ )**

$$\alpha = \frac{N}{N_0}.$$

Численное значение  $\alpha$  зависит от природы растворенного вещества, температуры, концентрации раствора и принимает значение, меньше или равное единице ( $\alpha \leq 1$ ).

С точки зрения электролитической диссоциации **кислотой называется вещество, отщепляющее в водном растворе ионы  $\text{H}^+$ , а основанием — отщепляющее ионы  $\text{OH}^-$** . Отрицательный ион, образующийся после отщепления иона  $\text{H}^+$  от молекулы кислоты, называется кислотным остатком, а положительный ион, образующийся после отщепления от молекулы основания  $\text{OH}^-$ , называется основным остатком.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато (с отрывом на каждой ступени по одному иону  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ ). Например:



**Соли — вещества, образуемые соединением основных и кислотных остатков.**

### 6.3. Сильные и слабые электролиты

В зависимости от численного значения  $\alpha$  все электролиты условно делят на сильные ( $\alpha \rightarrow 1$ )<sup>2</sup> и слабые ( $\alpha \ll 1$ ). К **сильным электролитам** относятся хорошо растворимые соли, основания щелочных или щелочно-земельных металлов (NaOH, Ba(OH)<sub>2</sub> и др.), большинство минеральных кислот (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, HBr, HClO<sub>4</sub> и др.). К **слабым электролитам** относятся почти все органические кислоты, некоторые минеральные кислоты (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HCN, HF, HClO, HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и др.), многие основания (Cu(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> и др.), труднорастворимые соли (BaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, AgCl), гидроксид аммония (NH<sub>4</sub>OH) и вода (H<sub>2</sub>O).

Согласно теории электролитической диссоциации сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы и процесс диссоциации протекает необратимо, например,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ . Вследствие высокой концентрации заряженных частиц в растворе в значительной степени проявляются силы межйонного взаимодействия, количественной характеристикой которых является коэффициент активности ( $f$ ). Поэтому фактическая (активная) концентрация ионов уменьшается. Аналитически молярная концентрация катионов и анионов ( $C_{\pm}$ ) связана с активной концентрацией ( $a_{\pm}$ ) соотношением

$$a_{\pm} = f_{\pm} \cdot C_{\pm}. \quad (6.143)$$

Приближенно коэффициент активности можно вычислить по формуле

<sup>2</sup> Определяемая на опыте величина “ $\alpha$ ” для сильных электролитов является лишь “кажущейся”, так как истинная степень диссоциации для сильных электролитов составляет 100 % ( $\alpha = 1$ ). Поэтому, если в условии задачи не указана степень диссоциации сильного электролита, ее следует принять равной 1.



$$\lg f_{\pm} = -0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I},$$

где  $Z$  — заряд ионов;

$I$  — ионная сила раствора электролита, вычисляемая по формуле

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2.$$

где  $C_i$  — концентрация ионов, моль/л;

$Z_i$  — заряд ионов.

В концентрированных растворах сильных электролитов  $f \ll 1$ , а в разбавленных  $f \rightarrow 1$ , для них выражение (6.143) можно записать в виде

$$a_{\pm} \approx C_{\pm}.$$

Так как разбавленные растворы имеют большее практическое применение, в дальнейшем вместо понятия «активность» будем использовать понятие «концентрация».

Концентрацию ионов в сильном электролите можно рассчитать, пользуясь соотношением

$$C_{\pm} = n \alpha C_M, \quad (6.144)$$

где  $n$  — число ионов данного вида, на которые распадается одна молекула.

В растворах слабых электролитов одновременно имеются молекулы и ионы растворенного вещества, процесс диссоциации протекает обратимо и его можно записать в виде



Применив к уравнению ЗДМ, запишем выражение для константы равновесия ( $K_C$ ) или, в данном случае, константы диссоциации ( $K_D$ ):

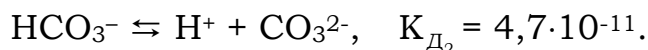
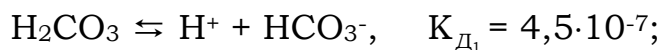
$$K_C = K_D = \frac{C_{A^+}^m \cdot C_{B^-}^n}{C_{A_m B_n}}, \quad (6.145)$$

где  $C_{A^+}$ ,  $C_{B^-}$  — концентрации ионов в растворе электролита, моль/л;

$C_{A_m B_n}$  — концентрация недиссоциированных молекул, моль/л.

Константа диссоциации ( $K_D$ ) зависит от природы диссоциирующего вещества, растворителя, температуры и не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность электролита распадаться на ионы. Чем больше численное значение  $K_D$ , тем в большей степени диссоциирует электролит.

При ступенчатой диссоциации многоосновных кислот и многокислотных оснований  $K_D$  при переходе от первой к последующим ступеням резко уменьшается:



Численные значения  $K_D$  при 298 К некоторых слабых электролитов приведены в справочнике.

Взаимосвязь между  $K_D$  и  $\alpha$  устанавливается законом разбавления Оствальда:

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha},$$

где  $C_M$  — молярная концентрация электролита, моль/л.

Для слабых электролитов ( $\alpha \ll 1$ ) это выражение упрощается:

$$K_D = \alpha^2 \cdot C_M, \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}}. \quad (6.146)$$

Из соотношения (6.146) следует, что с уменьшением концентрации раствора (разбавлением)  $\alpha$  увеличивается.

Концентрацию катионов и анионов в слабом электролите можно рассчитать, пользуясь соотношением (6.144), подставив в него значение  $\alpha$  из (6.146):

$$C_{\pm} = \alpha \cdot C_M = \sqrt{K_D \cdot C_M}, \quad \text{моль/л.}$$

Для слабых электролитов, диссоциируемых ступенчато,  $n = 1$ .

При введении в раствор слабого электролита одноименных ионов (т. е. ионов, одинаковых с одним из имеющихся в результате диссоциации электролита) равновесие нарушается и смещается в направлении образования недиссоциированных молекул, в результате степень диссоциации уменьшается. Например, если к раствору уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавить ее соль  $\text{CH}_3\text{COOK}$ , то равновесие сместится в сторону увеличения количества недиссоциированных молекул уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

## 6.4. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода, являясь слабым электролитом, диссоциирует по уравнению



Согласно уравнению (6.145)

$$K_{\text{Д}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Численное значение  $K_{\text{Д}_{\text{H}_2\text{O}}}$  при 298 К определено экспериментально по данным электропроводности воды и равно  $1,86 \cdot 10^{-16}$ . Равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  практически равна ее мольной концентрации  $C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55,56$  моль/л и является постоянной величиной. Произведение двух постоянных  $K_{\text{Д}}$  и  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  дает новую постоянную, называемую константой воды ( $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ) или ионным произведением воды ( $C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$ ), иногда обозначают также как  $K_{\text{W}}$ :

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{Д}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Для воды и водных растворов при данной температуре  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  является постоянной величиной и при 298 К равна  $10^{-14}$ . Тогда

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{OH}^-}}; \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{H}^+}}.$$

В нейтральных средах  $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$  моль/л. В кислых —  $C_{\text{H}^+} > 10^{-7}$  моль/л. В щелочных —  $C_{\text{H}^+} < 10^{-7}$  моль/л.

На практике характер водной среды растворов оценивают с помощью водородного показателя рН.

**Водородный показатель (рН)** — отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации ионов водорода ( $C_{\text{H}^+}$ , моль/л) в растворе, т. е.

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}. \quad (6.147)$$

**Гидроксильный показатель (рОН)** — отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации гидроксид-ионов ( $C_{\text{OH}^-}$ , моль/л) в растворе, т. е.

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}. \quad (6.148)$$

Тогда при 298 К:

$pOH = pH = 7$  — нейтральная среда;

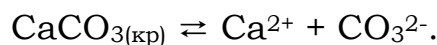
$0 \leq pH < 7$  — кислая среда;

$7 > pH \geq 14$  — щелочная среда.

При этом  $pH + pOH = 14$ . (6.149)

### 6.5. Гетерогенные равновесия. Произведение растворимости.

В насыщенном растворе малорастворимого электролита непрерывно протекают два противоположно направленных процесса: переход ионов в раствор и обратный процесс — внедрение ионов в кристаллическую структуру твердого вещества. Когда оба процесса протекают с одинаковой скоростью, в системе устанавливается равновесие, например:



Исходя из закона действия масс, состояние равновесия зависит только от произведения концентраций ионов, которое для данного малорастворимого электролита является величиной постоянной.

**Произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита есть величина постоянная при постоянной температуре ( $T=const$ ), и называется произведением растворимости (ПР).** Для карбоната кальция  $CaCO_3$ , например, эта величина определяется выражением

$$ПР = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$$

и составляет при 298 К  $4,8 \cdot 10^{-9}$ .

Зная величину ПР малорастворимого электролита, можно вычислить его растворимость  $P$  в моль/л и в г/л. Растворимость  $P$   $CaCO_3$  в моль/л будет равна:

$$P = \sqrt{ПР} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

а растворимость в г/л составит

$$M_{CaCO_3} \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = 100 \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

Если молекула электролита при диссоциации образует два или несколько одинаковых ионов, то в выражении для ПР концентрации этих ионов возводятся в соответствующие степени, например:

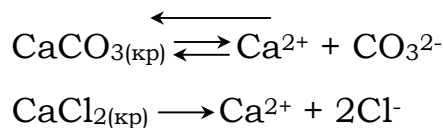
$$\text{ПР}_{\text{CaF}_2} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = \text{P}(2\text{P})^2 = 4\text{P}^3,$$

откуда растворимость P будет равна

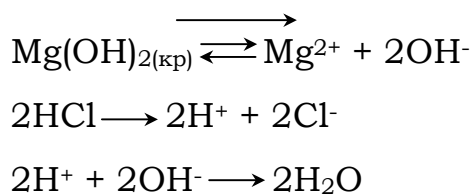
$$\text{P} = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}}$$

Если произведение концентраций ионов малорастворимого электролита меньше или равно значению его ПР, то осадок не образуется — раствор является ненасыщенным или достигшим насыщения. Осадок образуется в том случае, если произведение концентраций ионов больше величины ПР и его образование прекращается, если эти величины станут равными друг другу, т. е. в системе устанавливается динамическое равновесие между раствором и твердой фазой.

При увеличении концентрации одного из ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при введении сильного электролита с ионами того же сорта, равновесие смещается в сторону образования осадка, например:



Напротив, уменьшив концентрации одного из ионов, связав его в труднорастворимое или малодиссоциирующее соединение каким-либо другим ионом, можно сместить равновесие в сторону растворения осадка, например:



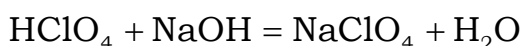
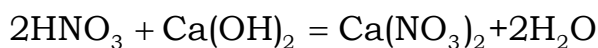
В данном случае, добавляя соляную кислоту, за счёт реакции нейтрализации мы связываем гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ , образующиеся при растворении и диссоциации  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в малодиссоциирующее соединение — воду, способствуя растворению слаборастворимого осадка гидроксида магния. Величина же ПР остается постоянной при данной температуре.

## 6.6. Обменные реакции в растворах электролитов. Гидролиз солей

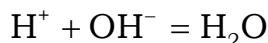
В растворах электролитов реагирующими частицами являются ионы. Обменные реакции, протекающие в растворе электролитов без измене-

ния степени окисления элементов, идут в направлении связывания ионов, т. е. образования малорастворимых веществ (осадка или газов) или слабых электролитов. Это объясняется тем, что в результате протекания таких процессов один или несколько видов ионов выводятся из сферы реакции, что в соответствии с принципом Ле-Шателье должно привести к ее более полному протеканию. Если же малорастворимые вещества и слабые электролиты имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, равновесие смещается в сторону образования наиболее слабых электролитов (с меньшим значением  $K_d$ ) или наименее растворимых веществ (с меньшим значением ПР).

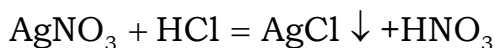
Сущность протекающих процессов наиболее полно выражается при записи ионно-молекулярных уравнений, в которых сильные электролиты записываются в ионной форме, а остальные вещества — в молекулярной. Например, уравнения реакций нейтрализации сильных кислот сильными основаниями:



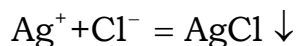
выражаются одним и тем же ионно-молекулярным уравнением



из которого следует, что сущность этих процессов сводится к образованию малодиссоциированного электролита — воды. Аналогично уравнение реакции



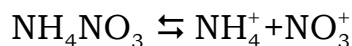
выражает процесс образования малорастворимого соединения  $\text{AgCl}$  из ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ :



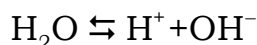
Для составления ионно-молекулярных уравнений необходимо знать растворимость солей в воде.

**Гидролизом называется обменная реакция взаимодействия соли с водой, в результате которой образуется слабый электролит.**

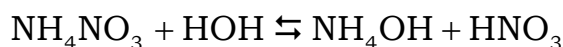
При составлении уравнений гидролиза в первую очередь необходимо определить ионы соли, которые смогут связать ионы воды ( $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ) в малодиссоциирующие соединения, т. е. ионы, обуславливающие гидролиз. Например, при растворении в воде кристаллической соли  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  она диссоциирует:



Вода (хоть в очень небольшой степени) также диссоциирует (п. 6.4)



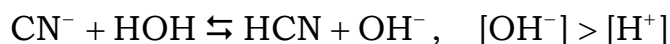
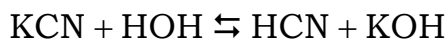
В данной реакции ион  $\text{NH}_4^+$  вместе с ионом  $\text{OH}^-$  образует молекулу слабого основания  $\text{NH}_4\text{OH}$ , обуславливая гидролиз соли  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Молекулярно-ионное уравнение гидролиза имеет вид



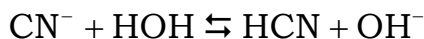
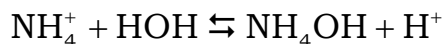
Как видно, при взаимодействии с водой солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, гидролизу подвергается катион, при этом в растворе возрастает концентрация ионов водорода, и он приобретает кислую реакцию  $\text{pH} < 7$ .

Соли, образованные сильными кислотами и основаниями ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  и др.), не содержат в своем составе ионов, способных к взаимодействию с водой, поэтому гидролизу не подвергаются.

При гидролизе солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, гидролизу подвергается анион. В результате в растворе образуются ионы  $\text{OH}^-$  и он приобретает щелочную среду  $\text{pH} > 7$ . Например:



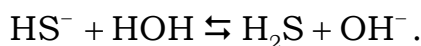
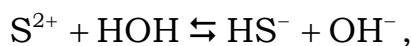
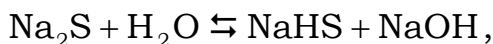
Если соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, то гидролизу подвергается как катион, так и анион:



Оба процесса усиливают друг друга за счет связывания ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , поэтому такие соли практически гидролизуются нацело. Реакция растворов этих солей определяется соотношением величин констант диссоциации продуктов гидролиза. В случаях  $K_{\text{Д к-ты}} \cong K_{\text{Д осн}}$ ,  $K_{\text{Д к-ты}} > K_{\text{Д осн}}$ ,  $K_{\text{Д к-ты}} < K_{\text{Д осн}}$  раствор соответственно будет нейтральным, кислым или щелочным.

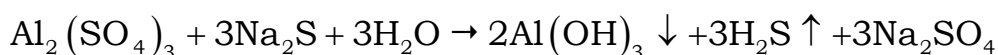
Если соль образована анионами слабой многоосновной кислоты ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  и др.) или катионами слабого многокислотного основания

( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ), следует учитывать ступенчатость диссоциации многоосновных кислот и многокислотных оснований, т. к. гидролиз таких солей будет также протекать ступенчато. Например:

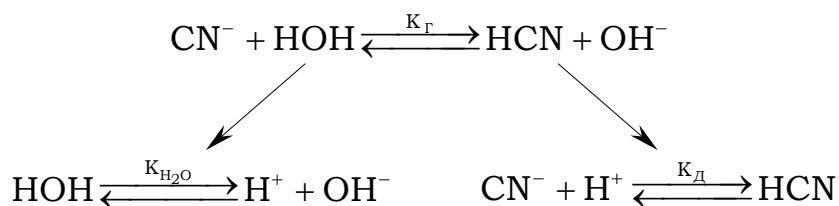


В большинстве случаев при обычных условиях гидролиз таких солей протекает по первой ступени, так как вторая и следующая ступени замедлены из-за накопления в растворе ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ .

Необратимый гидролиз имеет место, если в результате гидролиза образуется осадок или газообразное вещество, что полностью смещает равновесие гидролиза. Так, при взаимодействии солей ионов  $\text{Al}^{3+}$  с растворами сульфидов в осадок выпадают гидроксиды алюминия и выделяют  $\text{H}_2\text{S}$  в виде газов.



Количественной оценкой гидролиза являются степень и константа гидролиза. Константа гидролиза  $K_\Gamma$  характеризует глубину протекания процесса и не зависит от концентрации раствора. В водных растворах солей существуют три взаимосвязанных обратимых процесса: диссоциация воды, гидролиз соли, диссоциация продуктов гидролиза:



Установившиеся равновесия характеризуются  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $K_\Gamma$ ,  $K_{\text{д}}$ , которые связаны соотношениями:

- при гидролизе по аниону  $K_\Gamma = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д к-ты}}}$ ;
- при гидролизе по катиону  $K_\Gamma = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д осн}}}$
- при гидролизе по катиону и аниону  $K_\Gamma = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д осн}} \cdot K_{\text{Д к-ты}}}$ .

**Степенью гидролиза (h)** называется отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу к общему числу растворенных молекул. Она определяется природой соли, концентрацией раствора, температурой



рой, при повышении которой возрастает.

Константа гидролиза и степень гидролиза связаны соотношением

$$K_{\Gamma} = h^2 \cdot C_{\text{M}} \quad \text{или} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{M}}}},$$

где  $C_{\text{M}}$  — концентрация раствора соли, моль/л.

Для определения характера среды (рН) используются соотношения

$$C_{\text{H}^+} = h \cdot C_{\text{M}}, \quad C_{\text{OH}^-} = h \cdot C_{\text{M}};$$

и (см. п. 6.4, (6.147), (6.148), (6.149))

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}, \quad \text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}, \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Процессы гидролиза необходимо учитывать на практике. В частности, если металл находится в контакте с водными растворами солей, возможны реакции взаимодействия между металлом и продуктами гидролиза. Для уменьшения процессов гидролиза необходимо готовить растворы высокой концентрации и хранить их по возможности при низких температурах, а также можно добавить к раствору один из продуктов гидролиза (кислоту или основание).

## 6.7. Окислительно-восстановительные реакции

### 6.7.1. Степень окисления

Химическая природа элемента определяется способностью его атома отдавать или присоединять электроны, которая количественно характеризуется величиной ЭО (см. п. 2.6, стр. 28):

$$\text{ЭО} = \frac{1}{2}(I + E)$$

где  $I$  — энергия ионизации, кДж/моль;

$E$  — энергия сродства к электрону, кДж/моль.

Напомним, что энергией ионизации (стр. 27) называется количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома. Энергией сродства к электрону (стр. 27) называется энергия, выделяемая (поглощаемая) при присоединении электрона к невозбужденному атому.

Пользуясь величиной ЭО элементов, можно оценить состояние атома в соединении. При образовании сложных веществ вследствие несимметричности химических связей валентные электроны смещаются от атомов одного элемента к атомам другого элемента и, следовательно, атом приобретает определенный заряд. В соответствии с этим введено поня-

тие степени окисления.

Под степенью окисления атома в молекуле (стр. 28) понимают его заряд, вызванный смещением валентных электронов к более электроотрицательному атому, или заряд иона элемента, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов.

Степень окисления не следует смешивать с понятием валентности — свойства атомов присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента. Количественно валентность определяется числом химических связей, образованных атомом.

Степень окисления может быть положительной, отрицательной или равной нулю. Положительную степень окисления имеют атомы, от которых электронная плотность смещена к другим атомам, отрицательную — наоборот, к которым смещена электронная плотность. В простых веществах степень окисления элемента равна нулю. Постоянную степень окисления имеют щелочные (+1) и щелочноземельные (+2) металлы. Для водорода в большинстве соединений степень окисления равна +1, за исключением гидридов металлов ( $\text{LiH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ), в которых степень окисления водорода равна  $-1$ . Фтор, характеризующийся наибольшим значением ЭО, имеет в соединениях всегда степень окисления  $-1$ . Для кислорода, также имеющего высокое значение ЭО, характерна в большинстве случаев отрицательная степень окисления, равная  $-2$ . В пероксидах ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) и фториде кислорода  $\text{OF}_2$  степень окисления кислорода равна соответственно  $-1$  и  $+2$ .

Большинство элементов в соединениях могут проявлять различную степень окисления. Принимая во внимание, что молекула в целом электронейтральна, т. е. число положительных зарядов равно числу отрицательных зарядов, можно легко определить степени окисления элементов в них ( $\text{H}_2^{+1}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$ ,  $\text{Na}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$ ).

Значениями степени окисления пользуются при составлении формул соединений, нахождении коэффициентов в уравнениях реакций, для классификации соединений, характеристики их химической природы и свойств и т.д.

### 6.7.2. Общие понятия об окислительно-восстановительных реакциях

**Химические реакции, при протекании которых изменяются степени окисления одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными (ОВР).**

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления. Процесс отдачи частицей электронов называется окислением, а процесс присоединения электронов — восстановлением. Вещества, присоединяющие в процессе реакции электроны, называются окислителями, а вещества, отдающие электроны, — восстановителями.

Следует отметить, что «присоединение» электронов окислителем и «отдача» восстановителями являются условными понятиями в случае образования соединений с ковалентной связью. Эти термины означают лишь смещение общей электронной пары от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному. В случае образования ионных соединений в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в растворах, а также в случае анодного окисления и катодного восстановления при электролизе «отдачи» и «присоединения» электронов имеют прямой смысл.

Окисление и восстановление — единый взаимосвязанный процесс. Окисление невозможно без одновременно протекающего восстановления и наоборот. Окислитель и восстановитель реагируют между собой в отношении их эквивалентов. Эквивалентом окислителя (восстановителя) называется количество окислителя (восстановителя), приходящееся на один присоединенный (отданный) электрон. В соответствии с этим эквивалентная масса окислителя (восстановителя) равна его мольной массе, деленной на число электронов, которое присоединяет (отдает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции.

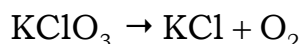
### 6.7.3. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для составления уравнений химических реакций необходимо знать химические формулы исходных и образующихся веществ в результате реакции. Продукты реакции устанавливаются либо экспериментально, либо на основании известных свойств элементов. При этом согласно закону сохранения массы вещества число одних и тех же атомов в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковым. Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, также должно быть равно общему числу электронов, принимаемых окислителем.

Существует несколько методов составления уравнений ОВР. Однако наиболее употребительными являются: метод электронного баланса и электронно-ионный метод.

#### 6.7.3.1. Метод электронного баланса

Метод электронного баланса заключается в определении степеней окисления элементов, подвергающихся окислению и восстановлению, составлении электронных уравнений с последующим сведением электронного баланса. Например, в реакции

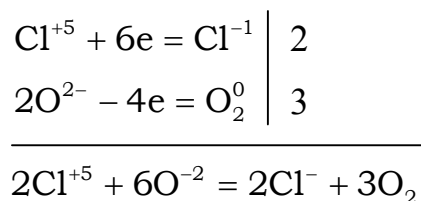


степени окисления изменяются у хлора и кислорода. Восстановление хлора связано с присоединением им электронов, отданных кислородом. Этот процесс перераспределения электронов может быть выражен электронными уравнениями

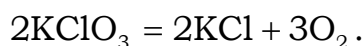
$\text{Cl}^{+5} + 6\text{e} = \text{Cl}^{-1}$  — процесс восстановления;

$2\text{O}^{-2} - 4\text{e} = \text{O}_2$  — процесс окисления.

Для сбалансирования электронов, принимающих участие в этих процессах, необходимо первое уравнение умножить на 2, второе — на 3 и просуммировать правую и левую часть уравнений с учетом подобранных множителей.



Коэффициенты из ионного уравнения следует перенести в молекулярное уравнение, которое в этой связи имеет вид



При составлении уравнений ОВР, протекающих в водных растворах, целесообразно использовать электронно-ионный метод, который точнее отражает изменения веществ в процессе взаимодействия и учитывает характер среды. Следует иметь в виду, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и присоединение его восстановителем происходит по-разному в кислой, нейтральной и щелочной средах. При этом необходимо пользоваться следующими правилами:

- если образующиеся соединения содержат больше кислорода, чем исходные, то недостающее количество кислорода пополняется в кислой и нейтральной средах за счет воды с образованием ионов водорода ( $\text{H}^+$ ), а в щелочных средах — за счет ионов  $\text{OH}^-$  с образованием молекул воды;
- если же образующиеся соединения содержат меньше кислорода, чем исходные, то освобождающийся кислород в кислой среде реагирует с ионами водорода с образованием молекул воды, а в нейтральной и щелочной средах — с молекулами воды с образованием гидроксильных групп ( $\text{OH}^-$ ).

### 6.7.3.2. Электронно-ионный метод

При составлении уравнений ОВР электронно-ионным методом необходимо придерживаться следующего порядка:

- составить частные уравнения процесса окисления и процесса восстановления. При этом вещества записывают в той форме, в которой они существуют в растворе: сильные электролиты — в виде ионов, слабые — в виде молекул;
- осуществить материальный баланс атомов с участием ионов среды ( $\text{H}^+$  — в кислой,  $\text{OH}^-$  — в щелочной) или молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а затем электронный баланс;

- подобрать коэффициенты в уравнениях так, чтобы число электронов, отданных восстановлением, было равно числу электронов, принимаемых окислителем;
- сложить частные уравнения с учетом подобранных коэффициентов;
- исходя из полученного ионного уравнения составить полное молекулярное уравнение.

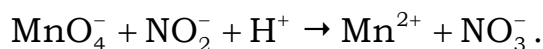
Рассмотрим примеры составления уравнений ОВР электронно-ионным методом в зависимости от среды.

*Кислая среда.*

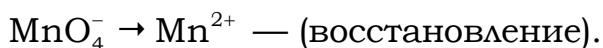
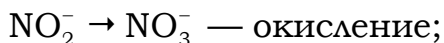
Возьмём в качестве примера следующую реакцию:



Соли  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  хорошо растворимы в воде, следовательно, их можно записать в виде ионов. Составим схему реакции, включая лишь те ионы, которые содержат элементы, изменяющие степень окисления в процессе реакции, а также ионы, характеризующие среду.



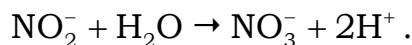
Запишем ионные схемы процессов окисления и восстановления:



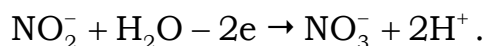
В каждом из этих частных уравнений необходимо осуществить материальный и электронный балансы.

Число атомов азота и марганца в правой и левой частях одинаково. Чтобы уравнивать число атомов кислорода, необходимо использовать вышеприведенные правила.

В левой части процесса окисления имеем 2 атома кислорода, в правой — 3. Следовательно, в левую часть необходимо добавить 1 молекулу воды, а в правую — 2 иона  $\text{H}^+$ . Ионное уравнение процесса окисления примет вид

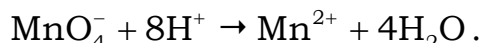


В левой части уравнения суммарный заряд равен  $-1$ , а в правой  $+1$ . Чтобы сбалансировать заряды, необходимо из левой части вычесть 2 электрона.

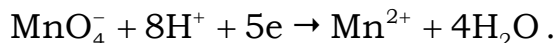


В левой части процесса восстановления имеем 4 атома кислорода, а в правой — кислород отсутствует. Следовательно, к правой части уравне-

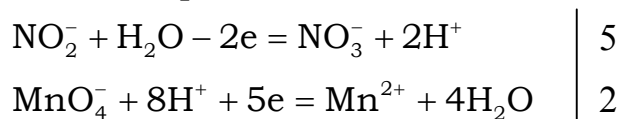
ния необходимо добавить 4 молекулы воды, а к левой — 8 ионов  $\text{H}^+$ . Ионное уравнение процесса восстановления примет вид



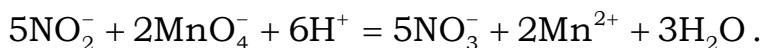
В левой части уравнения суммарный заряд равен +7, а в правой +2. Для достижения электронного баланса необходимо к левой части добавить 5 электронов.



Так как общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принятых окислителем, умножим первое уравнение на 5, а второе на 2.



Сложим оба уравнения (с учетом коэффициентов) и получим сокращенное ионное уравнение:



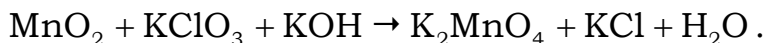
По данному ионному уравнению составим полное молекулярное уравнение:



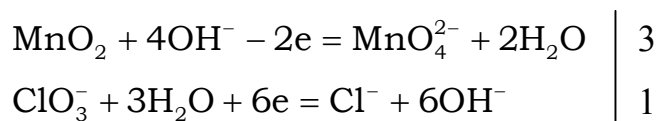
Аналогично составляем уравнения реакций, протекающих в нейтральной и щелочной средах.

*Щелочная среда.*

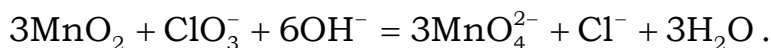
Рассмотрим ОВР, протекающую в щелочной среде:



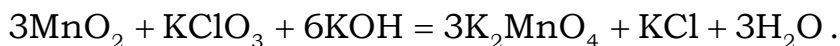
Ионы, участвующие в окислительно-восстановительных процессах и характеризующие реакцию среды:



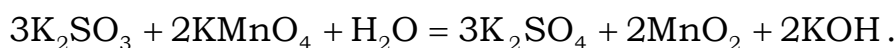
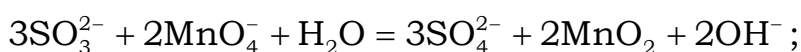
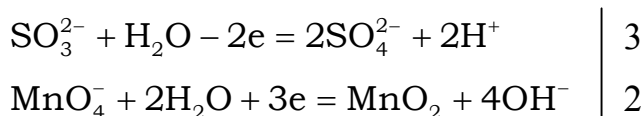
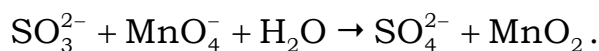
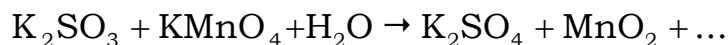
Ионное уравнение имеет вид



В молекулярной форме



Нейтральная среда.



#### 6.7.4. Классификация реакций окисления-восстановления

Окислительно-восстановительные реакции делятся на 3 группы:

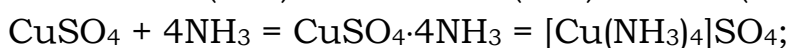
1. реакции межатомного или межмолекулярного окисления-восстановления, т. е. когда обмен электронами происходит между различными атомами и молекулами:  $2\text{NaI} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{I}_2$ ;
2. реакции внутримолекулярного взаимодействия, т. е. окислитель и восстановитель находятся в одной молекуле:  $2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ ;
3. реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования), т. е. атомы одного и того же элемента или молекулы (ионы) одного и того же соединения выполняют роль и окислителя, и восстановителя:  $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .

### 6.8. Комплексные соединения

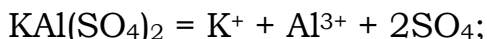
#### 6.8.1. Определение комплексных соединений

Такие соединения, как оксиды, кислоты, основания, соли образованы из атомов в результате возникновения между ними химической связи. Это обычные соединения, или соединения первого порядка.

Имеются также вещества, которые образованы в результате соединения друг с другом нейтральных молекул без возникновения новых связующих электронных пар. Например:



Это молекулярные соединения, или соединения высшего порядка. Одни из них в водных растворах диссоциируют на простые ионы:



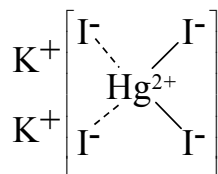
Другие — на сложные (комплексные) ионы, состоящие в свою очередь из более простых ионов, но, тем не менее, практически не диссоциирующие далее в растворе:



Молекулярные соединения, образующие комплексные ионы, способные к существованию как в растворе, так и в кристалле, называются комплексными соединениями.

### 6.8.2. Координационная теория А. Вернера

В 1893 г. швейцарский химик А. Вернер опубликовал работу «К вопросу о строении неорганических соединений» в которой были заложены основы теории координационной химии. Для объяснения, почему происходит присоединение одних простых молекул к другим, он ввел понятие о главной и побочной валентности. Образование комплексного соединения  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  можно представить следующим образом. Ион ртути за счет своей главной валентности (обозначенной сплошной линией), равной двум, присоединяет два иодид-иона, а за счет побочной (обозначенной пуктиром) — дополнительно еще два иодид-иона. Это можно изобразить следующим образом:



Видно, что ион ртути с четырьмя ионами иода составляет внутреннюю сферу комплексного соединения, а внешняя сфера состоит из двух ионов калия.

В настоящее время главную валентность объясняют ионной или ковалентной связью, побочную — ковалентной связью, возникшей по донорно-акцепторному механизму. Исходя из сказанного, можно дать следующее определение комплексных соединений. Комплексные соединения — это соединения, характеризующиеся наличием хотя бы одной ковалентной связи, возникшей по донорно-акцепторному механизму.

Основные положения координационной теории А. Вернера заключаются в следующем:

- центральное место в комплексном соединении занимает комплексообразователь заряженный положительно (чаще всего металл);
- вокруг комплексообразователя расположены или координированы лиганды (иногда их называют аддендами) т. е. ионы противоположно знака или нейтральные молекулы;
- комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю сферу ком-



плексного соединения. Ионы или другие частицы, не разместившиеся во внутренней сфере, составляют внешнюю сферу. Внутренняя сфера при записи химических формул отделяется от внешней, как правило, квадратными скобками:  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  и т. д.

**Число, показывающее, сколько лигандов удерживает комплекссообразователь, называется координационным числом.**

Таким образом, для написания формулы кооплексного соединения необходимо знать:

- заряд (степень окисления) комплекссообразователя;
- заряд лигандов;
- координационное число;
- ионы внешней сферы.

Типичными комплекссообразователями являются d-элементы. Катионы этих элементов имеют переходные от 8 к 18 электронным уровни и легко поляризуют анионы и полярные молекулы, образуя комплексные ионы. К ним относятся:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  и другие.

К лигандам относятся:

- нейтральные дипольные молекулы —  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  и другие;
- ионы —  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и другие.

Координационные число комплекссообразователей: 2 —  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ; 4 —  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ; 6 —  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ; 8 —  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

Ионами внешней сферы являются ионы щелочных и щелочноземельных металлов,  $\text{NH}_4^+$  и другие. Известны также комплексные соединения без внешней координационной сферы — у них отрицательный заряд ионов, входящих во внутреннюю сферу, равен положительному заряду комплекссообразователя. Например:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  и т. п.

### 6.8.3. Номенклатура комплексных соединений

Общепринята номенклатура, основанная на рекомендациях Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC). Первым именительном падеже называется комплексный анион, а затем в родительном падеже — катион.

1. Если в соединение входит комплексный катион, то сначала называют лиганды — нейтральные молекулы, входящие в комплекс. При этом аммиак называют аммин, воду — аква-,  $\text{CO}$  — карбонил-,  $\text{NO}$  — нитрозил- и т. д. Если лигандов несколько, то сначала называют их число на греческом языке: 2 — ди-, 3 — три-, 4 — тетра-, 5 — пента-, 6 — гекса- и т. д. Следующими называют лиганды — ионы, входящие в комплекс. Например:  $\text{F}^-$  — фторо-,  $\text{Br}^-$  — бром-,  $\text{Cl}^-$  — хлоро-,  $\text{I}^-$  — иодо-,  $\text{NO}_2^-$  — нитро-,  $\text{OH}^-$  — гидроксо-,  $\text{CN}^-$  — циано-,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  — оксалато- и т. д. Наконец, следует назвать комплекссообразователя (русское на-

звание элемента), а в скобках указывают его степень окисления, например:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  — сульфат тетрааммин-меди (II);

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  — хлорид диаммин-серебра (I);

$[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  — хлорид тетрааммин-дигидроксо-платины (IV).

2. Если в соединение входит комплексный анион, то также сначала называют лиганды нейтральные молекулы, затем лиганды-ионы с введением в наименование греческих числительных. После этого называют комплексообразователь, используя латинское название элемента с добавлением слога -ат, а перед названием элемента в скобках указывается степень окисления. В конце называют катион внешней сферы в родительном падеже:

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  — гексахлоро (IV)-платинат калия;

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — гексациано(III)-феррат калия;

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$  — диаммин-тетрародано (III)-хромат аммония.

3. Название нейтральных составляется из названий лигандов и обычных русских названий центральных атомов в именительном падеже, при этом указание степени окисления опускается:

$[\text{RhI}_3(\text{NH}_3)_3]$  — триаммин-трийодо-родий;

$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$  — диаммин-тетрахлоро-платина;

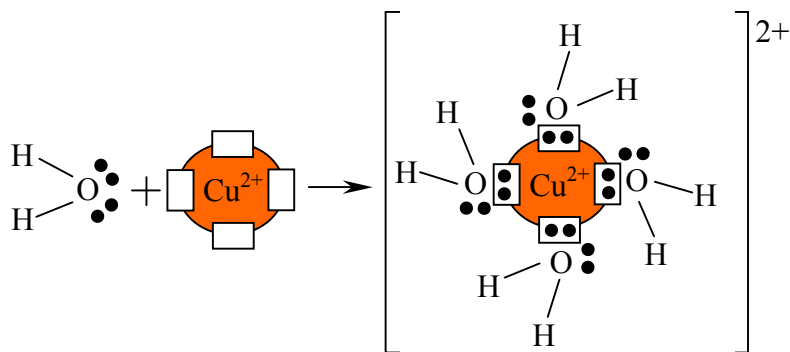
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$  — триаммин-тринитро-кобальт.

#### 6.8.4. Химическая связь в комплексных соединениях

Для объяснения связи в комплексных соединениях имеются три метода:

- метод ВС;
- теория кристаллического поля (ТКП) и
- метод МО.

Метод ВС основан на предположении, что химическая связь является двухэлектронной связью. В комплексных соединениях определяющую роль играет донорно-акцепторное взаимодействие (см. п. 3.2.3 и схему на стр. 40) неподеленных электронных пар лигандов и свободных орбиталей комплексообразователя:

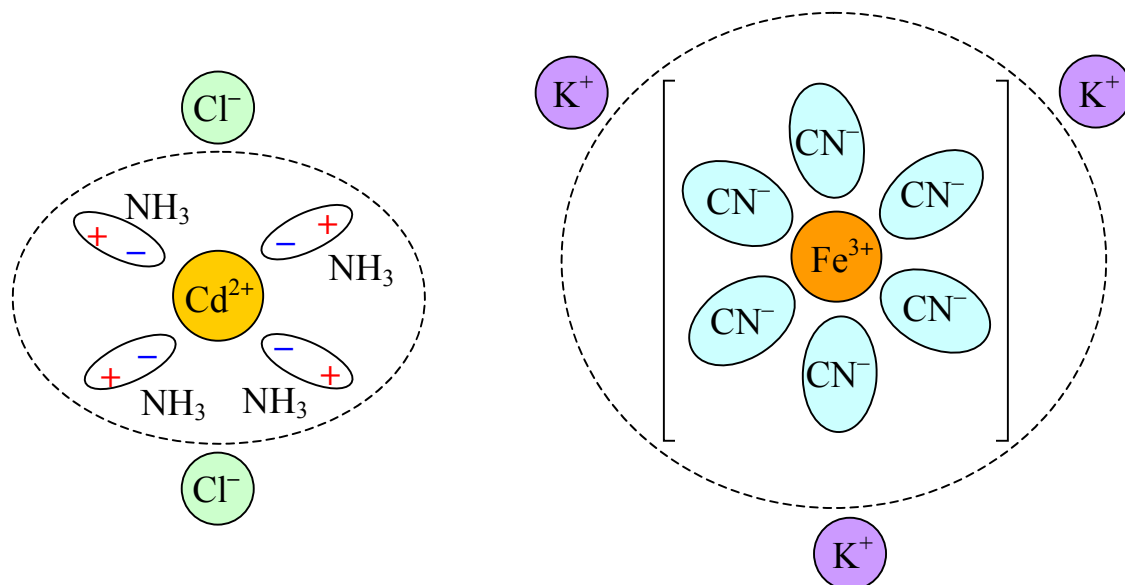


Таким образом, в результате взаимодействия двухзарядного катиона меди с молекулами воды, образуется комплексный катион состава

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Двухэлектронные облака атомов кислорода (донора) принимаются вакантными орбиталями иона меди (акцептора) и становятся общими.

Видно, что образование комплексных соединений не связано с возникновением новых электронных пар, а значит не изменяется степень окисления комплексообразователя. Достоинством является его наглядность: каждой валентности соответствует двухэлектронная связь. Недостатком этого метода является то, что он не объясняет оптические свойства комплексных соединений — цветность, а также спектры поглощения.

ТКП предполагает, что связи между комплексообразователем и лигандами ионные или ионно-дипольные, осуществляет электростатическое притяжение. Например, схема строения  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  — хлорида тетрамин-кадмия (II) и гексациано-(III) феррата калия по ТКП:



В соответствии с теорией кристаллического поля хорошими комплексообразователями являются многозарядные ионы небольшого радиуса — d-элементы, из щелочных металлов — Li, а из щелочноземельных — Be. Название ТКП получила из-за сходства положительного иона комплексообразователя в соединении с положением иона в кристаллической решетке. Эта теория хорошо объясняет связь в ионных комплексных соединениях, но неудовлетворительно, если связь приближается к ковалентной.

Таким образом, ТКП применима для ионных комплексных соединений, метод ВС — в случае ковалентных комплексных соединений. Эти недостатки в известной мере преодолеваются в теории поля лигандов, которая использует метод МО.

Указанный метод рассматривает комплекс как единое целое с учетом структуры и комплексообразователя, и лигандов. Свойства комплекса устанавливаются в результате математических вычислений систем, состоящих из ядер и электронов. Например,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  состоит из ядра Cd, четырёх ядер N, 12 ядер H и 86 электронов. Причем, электроны распределяются по связывающим и разрыхляющим орбиталям.

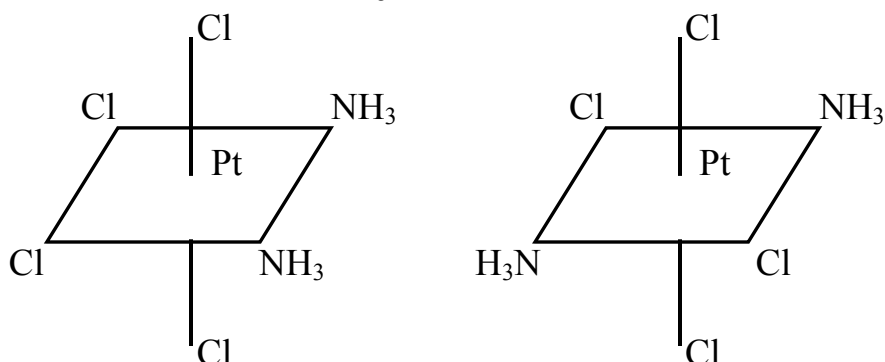
### 6.8.5. Изомерия комплексных соединений

Явление, когда вещества имеют одинаковый качественный и количественный состав, но обладают различным строением, а значит и различными свойствами называются изомерией, а такие вещества — изомерами.

У комплексных соединений различают геометрическую, оптическую, гидратную, ионизационную, координационную и др. виды изомерии.

#### 6.8.5.1. Геометрическая изомерия

Геометрическая изомерия (цис-, транс-изомерия) обусловлена различным пространственным расположением лигандов относительно друг друга. Например, диаммин-тетрахлоро-платина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ . Различие свойств было объяснено неодинаковым пространственным расположением лигандов, а именно, молекул аммиака:



В первом соединении молекулы  $\text{NH}_3$  размещены по одну сторону от комплексообразователя. Такие соединения называются цис-изомерами. Во втором соединении они расположены по диагонали. Это транс-изомеры.

#### 6.8.5.2. Оптическая (зеркальная) изомерия

Оптическими изомерами являются комплексные соединения, способные существовать в виде двух изомеров, один из которых по своей конфигурации является зеркальным повторением другого. Такие изомеры обладают одинаковой по величине, но противоположной по знаку вращательной способностью плоскости поляризации светового луча, а также различными скоростями взаимодействия с молекулами оптически активного заместителя. Оптическая изомерия наблюдается, например, у следующих комплексных соединений —  $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$ ,  $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$  и др.

#### 6.8.5.3. Гидратная (сольватная) изомерия

Этот вид изомерии обусловлен различным распределением молекул воды (или молекул другого растворителя) между внутренней и внешней координационными сферами комплексного соединения. Например,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  имеет три гидратных изомера:

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  — хлорид гексаакво-хрома (III), фиолетовый,
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — хлорид пентаакво-хлоро-хрома (III), голубовато-зеленый,
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — хлорид тетраакво-дихлоро-хрома (III).

Такие формулы изомеров подтверждаются действием качественного реагента на хлорид-ион — раствора  $\text{AgNO}_3$  на растворы перечисленных комплексов<sup>3</sup>: в первом случае в виде хлорида серебра осаждается весь хлор, во втором —  $1/2$ , а в третьем — только  $1/3$  от количества, содержащегося в соединении хлора.

#### 6.8.5.4. Ионизационная изомерия

Эта форма изомерии состоит в неодинаковом распределении кислотных остатков (ионов) между внешней и внутренней сферами комплексного соединения. Например:

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  — сульфат пентаммин-бromo-кобальт (III), темно-фиолетовый,
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$  — бромид пентаммин-сульфо-кобальт (III), красно-фиолетовый.

У первого соединения  $\text{Ag}^+$ -ион не осаждает бромид-ион, а ионами  $\text{Ba}^{2+}$  полностью осаждаются ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ . Во втором — ионы  $\text{Ba}^{2+}$ , являющиеся реагентом на сульфат-ионы, не осаждают ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , а ионы  $\text{Ag}^+$  полностью осаждают бромид-ионы<sup>5</sup>, что доказывает наличие последних во внешней координационной сфере.

#### 6.8.5.5. Координационная изомерия

Наблюдается у комплексных соединений, содержащих в своем составе несколько комплексных ионов. Этот вид изомерии связан с различным распределением лигандов во внутренних координационных сферах этих ионов. Например, два координационных изомера  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} \cdot [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  могут быть получены следующими способами:

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + \text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6] = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6] + 3\text{KCl}$ ,
- $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] + [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 = [\text{Co}(\text{CN})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] + 3\text{KCl}$ .

Оба комплекса отличаются спецификой взаимодействия с  $\text{AgNO}_3$ : первый дает труднорастворимый осадок  $\text{Ag}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ , в растворе остается  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot (\text{NO}_3)_3$ , второй — осадок  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , в растворе —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \cdot (\text{NO}_3)_3$ .

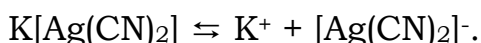
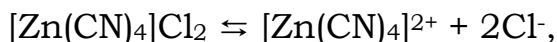
#### 6.8.6. Устойчивость комплексных соединений

Комплексные соединения разнообразны не только по составу и структуре, но и по устойчивости внутренней сферы. Подобно всем электролитам, комплексные соединения диссоциируют в водных растворах. При диссоциации комплексные соединения образуют комплексные ионы, например:

<sup>3</sup> В сокращённой ионной форме упомянутая реакция на хлорид-ионы, которая протекает с образованием белого творожистого осадка, выглядит следующим образом:  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ .

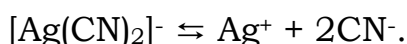
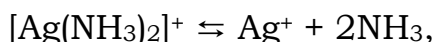
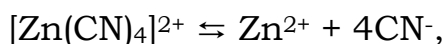
<sup>4</sup> Реакция на сульфат-анион протекает с образованием белого мелкокристаллического осадка сульфата бария по следующему уравнению:  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$ .

<sup>5</sup> Реакция с участием бромид-ионов протекает аналогично реакции ионов серебра с хлорид-ионами.



Такая диссоциация протекает практически полностью.

Образовавшиеся комплексные ионы, в свою очередь, подвергаются вторичной диссоциации:



Однако такая диссоциация протекает, как правило, в незначительной степени. Диссоциация комплексных ионов подчиняется закону действия масс и выражается константой равновесия. Константа диссоциации комплексного ( $K_{\text{д}}$ ) иона получила название константы нестойкости ( $K_{\text{н}}$ ). Для приведённых выше равновесных процессов диссоциации комплексных анионов выражения для  $K_{\text{н}}$  будут выглядеть следующим образом:

$$K_{\text{н}} = \frac{C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C_{\text{CN}^-}^4}{C_{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2+}}},$$

$$K_{\text{н}} = \frac{C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{NH}_3}^2}{C_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}},$$

$$K_{\text{н}} = \frac{C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{CN}^-}^2}{C_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}}.$$

Она характеризует прочность (устойчивость) внутренней сферы комплексного соединения. Комплексный ион тем устойчивей, чем меньше его константа нестойкости.

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов представлены в табл. 6.1. Из табл. видно, что наименее устойчивым из перечисленных комплексных ионов является  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ , а наиболее устойчивым —  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

На практике, наряду с константой нестойкости, для количественной оценки прочности комплексных соединений пользуются также константой устойчивости  $K_{\text{у}}$ . Константа устойчивости по определению является величиной, обратной  $K_{\text{н}}$ :

$$K_y = \frac{1}{K_H}$$

Таблица 6.1.

Константы нестойкости комплексных ионов

Соединения с малоустойчивой внутренней сферой называют двойными солями. Обозначают их иначе, чем комплексные соединения, а именно, — как соединения молекул, например  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ . Принципиальной же разницы между двойными солями и комплексными соединениями нет. В растворе двойной соли всегда имеется некоторое количество комплексных ионов  $[Al(SO_4)_2]^-$ . Двойная соль отличается от комплексной соли лишь диссоциацией комплексного иона: у первой она практически полная, у второй — незначительная.

### 6.8.7. Применение и роль комплексных соединений

Комплексные соединения находят широкое применение

для получения и очистки платиновых металлов, золота, серебра, никеля, кобальта, меди. Используются в процессах разделения редкоземельных элементов, в гальваностегии для электролитического получения прочных и плотных покрытий, в области химического анализа для разделения, обнаружения и количественного определения различных элементов. В промышленности комплексные соединения используются также в качестве биокатализаторов.

Существенную роль комплексные соединения играют в жизнедеятельности животных и растительных организмов. Например, гемоглобин — переносчик кислорода в крови позвоночных животных и некоторых беспозвоночных, миоглобин служит для накопления кислорода при нырянии в мышечной ткани китообразных — это комплексные соединения железа; хлорофилл, с которым связаны процессы фотосинтеза в растениях, является комплексным соединением магния. Многие ферменты, обеспечивающие и контролируемые процессы жизнедеятельности живых организмов, также являются комплексными соединениями цинка, марганца, вольфрама, меди и других металлов. Связывание микроэлементов в почве в водорастворимые комплексные соединения существенно повышает их усвояемость корнями растений.

Комплексообразователь	Уравнение диссоциации комплексных ионов	Константа нестойкости, $K_H$
$Ag^+$	$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
	$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$Cd^{2+}$	$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_3$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
	$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^-$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$Co^{2+}$	$[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NH_3$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
	$[Co(SCN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Co^{2+} + 4SCN^-$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$Cu^{2+}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$	$2,0 \cdot 10^{-13}$
	$[Cu(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4CN^-$	$5,0 \cdot 10^{-28}$
$Fe^{3+}$	$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$	$1,0 \cdot 10^{-44}$
	$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^-$	$1,0 \cdot 10^{-37}$
$Zn^{2+}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
	$[Zn(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4CN^-$	$2,0 \cdot 10^{-17}$

## 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ

### 7.1. Кинетика и термодинамика электрохимических процессов

**Процессы прямого превращения химической энергии в электрическую или электрической в химическую называются электрохимическими процессами.** Электрохимические системы, в которых химическая энергия превращается в электрическую, называются гальваническими элементами; системы, в которых электрическая энергия превращается в химическую, называются электролизными.

В основе электрохимических процессов лежат гетерогенные окислительно-восстановительные реакции, протекающие на границе раздела фаз: электрод — раствор (расплав) электролита.

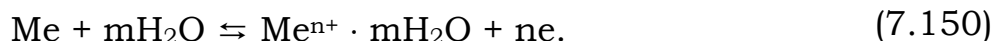
Скорость электрохимических процессов зависит как от природы электролита, его концентрации, величины рН (для водных растворов электролитов), внешних условий (Т, Р), наличия катализатора, так и от природы электродов, которая численно характеризуется величиной электродного потенциала.

#### 7.1.1. Электродные процессы и потенциалы.

##### Классификация электродов

**Электроды делятся на инертные**, не участвующие в окислительно-восстановительном процессе, например, графитовые или платиновые, и **активные**, выполненные из любого металла, кроме благородного, способные сами окисляться. Наряду с металлическими к активным электродам относятся и газовые, в частности, водородный и кислородный.

Рассмотрим систему активный металлический электрод — водный раствор. Под действием полярных молекул воды ионы металла поверхностного слоя в гидратированном состоянии переходят в раствор. В результате на поверхности металла остается нескомпенсированный отрицательный заряд, в растворе создается избыточный положительный заряд с максимальной плотностью в слое, прилегающем к электроду. По мере перехода ионов металла в раствор увеличивается как отрицательный заряд электрода, так и положительный заряд раствора, при этом ввиду обратимости процесса ионы металла из раствора все чаще притягиваются на металлический электрод. Наконец, скорости прямого и обратного процессов сравняются, т.е. установится химическое равновесие, которое можно выразить уравнением



Состояние равновесия зависит как от активности металла, так и от концентрации его ионов в растворе и численно характеризуется константой равновесия, которая для данной гетерогенной системы при  $P = \text{const}$  равна



$$K_p = K_c = C_{Me^{n+}}.$$

В случае активных металлов (Zn, Fe, Cr и др.) равновесие (7.150) смещено вправо ( $K_p \gg 1$ ). При погружении электрода из указанных металлов в водный раствор его соли для достижения равновесной концентрации ионы металла будут переходить в раствор и поверхность электрода зарядится отрицательно, а раствор электролита — положительно.

В случае малоактивных металлов (Cu, Ag, Hg и др.) равновесие (7.150) смещается влево ( $K_p \ll 1$ ). Если электрод из такого металла погрузить в водный раствор его соли, то ионы металла из раствора будут переходить на поверхность металла и поверхность электрода зарядится положительно, а раствор электролита — отрицательно.

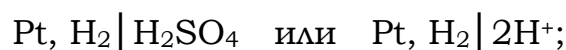
Таким образом, на границе электрод — раствор электролита возникает двойной электрический слой, т.е. разность потенциалов между электродом и раствором электролита.

**Потенциал, возникающий на металлическом электроде, находящемся в равновесии с собственными ионами в растворе электролита, называется равновесным электродным потенциалом ( $\varphi^p$ , В).** Для активных металлов он отрицателен, для малоактивных положителен.

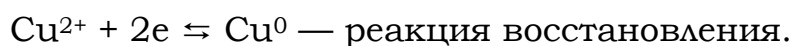
Схематически электроды записываются в молекулярной или ионной формах, например:



Газовые (водородный и кислородный) электроды записываются в виде



Вертикальная черта характеризует поверхность раздела между двумя фазами и показывает обратимость между восстановленными (Zn, Cu, H<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>) и окисленными (Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, 2H<sup>+</sup>, O<sub>2</sub>) формами электродов, что можно выразить уравнениями соответствующих электродных реакций:



Для газовых электродов:

$\text{H}_2 - 2e \rightleftharpoons 2\text{H}^+$  — реакция окисления;

$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$  — реакция восстановления.

**Электроды, обратимые относительно собственных ионов в растворе электролита, называются электродами 1-го рода.**

Численные значения равновесных электродных потенциалов ( $\varphi^p$ ) рассчитываются по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{эл-да}}^p = \varphi_{\text{эл-да}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{\text{ок}}^a}{C_{\text{вос}}^b}, \quad (7.151)$$

где  $\varphi_{\text{эл-да}}^0$  — стандартный электродный потенциал, В;

$R$  — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;

$T$  — температура, К;

$F$  — постоянная Фарадея, равная 96500 Кл;

$n$  — число электронов — участников данной электродной реакции (для металлических электродов совпадает с зарядом иона металла);

$C_{\text{ок}}^a$  и  $C_{\text{вос}}^b$  — концентрации окисленных и восстановленных форм электродов в степени стехиометрических коэффициентов, стоящих в уравнениях соответствующих электродных реакций.

Переходя от натурального логарифма к десятичному (коэффициент перевода 2,3) и подставляя численные значения постоянных  $R$  и  $F$  при  $T=298$  К из (7.151) получим:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^p = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}}; \quad (7.152)$$

$$C_{\text{Me}} = \text{const} = 1$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^p = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}; \quad (7.153)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^p = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^2}. \quad (7.154)$$

Принимая  $P_{\text{H}_2}$  и  $P_{\text{O}_2}$  за нормальные и равные 1 атм (101 кПа), получим:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,0591 \lg C_{\text{H}^+}. \quad (7.155)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^{\text{P}} = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 - 0,0591 \lg C_{\text{OH}^-}. \quad (7.156)$$

Из уравнений (7.152), (7.155) и (7.156) следует, что при  $C_{\text{Me}^{n+}}$ ,  $C_{\text{H}^+}$ ,  $C_{\text{OH}^-}$ , равных 1 моль/л,  $\varphi^{\text{P}} = \varphi^0$ . Отсюда **стандартный потенциал электрода ( $\varphi^0$ ) — это потенциал, возникающий на электроде при стандартных условиях ( $T = 298 \text{ K}$ ;  $P = 1 \text{ атм}$ ;  $C_{\text{ионов}} = 1 \text{ моль/л}$ )**. Для водородного электрода он условно принят за нуль, т. е.  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ . Для всех остальных электродов  $\varphi^0$  определены относительно стандартного водородного электрода и сведены в электрохимические ряды активностей (для металлических электродов — ряд напряжений металлов).

С учетом вышесказанного, используя табличное значение  $\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 = 0,4 \text{ В}$  и принимая во внимание, что  $-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}$ ,  $-\lg C_{\text{OH}^-} = \text{pOH}$  и  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , получим

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = -0,059 \text{pH}; \quad (7.157)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,23 - 0,059 \text{pH}. \quad (7.158)$$

Значения  $\varphi^0$  или  $\varphi^{\text{P}}$  указывают на меру восстановительной способности атомов металлов и  $\text{H}_2$  и окислительной способности их ионов и  $\text{O}_2$ . **Чем меньше значение  $\varphi$ , тем ярче выражены восстановительные свойства (способность окисляться). Чем больше значение  $\varphi$ , тем ярче выражены окислительные свойства (способность восстанавливаться)**. Условием протекания окислительно-восстановительных реакций в водных растворах электролитов является неравенство

$$\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{вос}}.$$

Из уравнений (7.153), (7.155) и (7.157) следует, что с увеличением значений  $\text{pH}$   $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}}$  уменьшается, т. е. увеличивается восстановительная способность водородного электрода, достигая максимума в щелочных средах. Например, в растворах электролитов с  $\text{pH} = 14$   $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = -14 \cdot 0,059 = -0,82 \text{ В}$ .

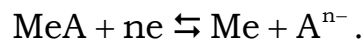
Соответственно, исходя из уравнений (7.154), (7.156) и (7.158) окислительная способность кислородного электрода увеличивается с уменьшением значения  $\text{pH}$  (при  $\text{pH} = 0$   $\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,23 \text{ В}$ ).

Наряду с электродами 1-го рода в электрохимических измерениях используются электроды 2-го и 3-го рода.

**Электроды 2-го рода, или электроды сравнения состоят из малоактивного металла (Ag, Hg) покрытого слоем его малорастворимой соли и погруженного в электролит, содержащий тот же анион, что и малорастворимая соль.** Схематически он записывается в виде



Уравнение электродной реакции имеет вид



В соответствии с уравнением Нернста (7.151) потенциал электрода 2-го рода можно представить выражением

$$\varphi_{\text{MeA}/\text{A}^{n-}}^{\text{P}} = \varphi_{\text{MeA}/\text{A}^{n-}}^{\text{O}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{MeA}}}{C_{\text{A}^{n-}}}, \quad (7.159)$$

где:  $C_{\text{MeA}}$  — концентрация малорастворимой соли;

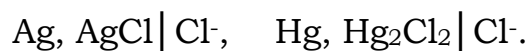
$C_{\text{A}^{n-}}$  — концентрация анионов в растворе электролита.

Для малорастворимой соли  $C_{\text{MeA}}$  является константой и принимается за единицу. В этом случае уравнение (7.159) примет вид

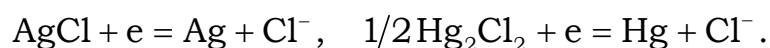
$$\varphi_{\text{MeA}/\text{A}^{n-}}^{\text{P}} = \varphi_{\text{MeA}/\text{A}^{n-}}^{\text{O}} - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{A}^{n-}}.$$

Электроды 2-го рода широко применяются в электрохимических измерениях в качестве электродов сравнения ввиду высокой стабильности и хорошей воспроизводимости их потенциалов.

Примерами электродов 2-го рода служат хлорсеребряный и каломельный электроды, которые схематически записываются в виде



Соответствующие им электродные реакции

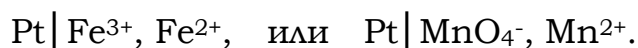


и уравнения для расчета величин их потенциалов

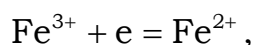
$$\varphi_{\text{Ag,AgCl}/\text{Cl}^-}^{\text{P}} = \varphi_{\text{Ag,AgCl}/\text{Cl}^-}^{\text{O}} + 0,059 \lg C_{\text{Cl}^-} = 0,2224 - 0,059 \lg C_{\text{Cl}^-},$$

$$\varphi_{\text{Hg,Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\text{P}} = \varphi_{\text{Hg,Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + 0,0591 \lg C_{\text{Cl}^-} = 0,2678 - 0,0591 \lg C_{\text{Cl}^-}.$$

**Окислительно-восстановительные электроды или электроды 3-го рода состоят из инертного металла (Pt) или графитового электрода, погруженных в электролит, содержащий окисленную и восстановленную формы вещества.** Имеют место простые и сложные окислительно-восстановительные системы, например:



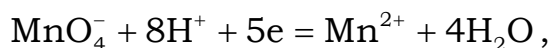
В простой окислительно-восстановительной системе электродная реакция состоит в изменении заряда иона



а электронный потенциал рассчитывается по уравнению

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{P}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,0591 \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

В сложной окислительно-восстановительной системе электродная реакция протекает с участием ионов  $\text{H}^+$  ( $\text{OH}^-$ )



а электродный потенциал зависит не только от соотношения концентраций окислительной и восстановительной форм вещества, но и от pH раствора и рассчитывается по уравнению

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^{\text{P}} &= \varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot C_{\text{H}^+}^8}{C_{\text{Mn}^{2+}}} = \\ &= 1,52 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C_{\text{MnO}_4^-}}{C_{\text{Mn}^{2+}}} + \frac{8 \cdot 0,059}{5} \lg C_{\text{H}^+} = 1,52 + 0,012 \lg \frac{C_{\text{MnO}_4^-}}{C_{\text{Mn}^{2+}}} - 0,094 \text{pH}. \end{aligned}$$

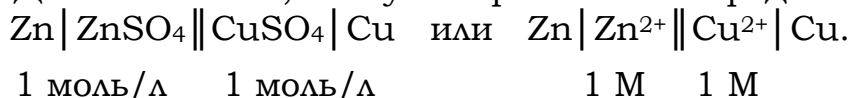
Таким образом потенциал электрода сложной окислительно-восстановительной системы незначительно зависит от соотношения  $C_{\text{MnO}_4^-}/C_{\text{Mn}^{2+}}$  и существенно зависит от pH раствора. При этом с увеличением pH потенциал электрода уменьшается, а, следовательно, уменьшается окислительная способность иона  $\text{MnO}_4^-$ . В кислых средах  $\text{pH} < 7$   $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается максимально до  $\text{Mn}^{2+}$ , в нейтральных  $\text{pH} = 7$   $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается до  $\text{MnO}_2$  и в щелочных средах  $\text{pH} > 7$   $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается минимально до  $\text{MnO}_4^{2-}$ .

### 7.1.2. Гальванические элементы

**Замкнутая электрохимическая система, состоящая из двух электродов, различных по химической природе, называется химическим гальваническим элементом.**

Электрод с меньшим значением  $\varphi^0$  или  $\varphi^p$  называется анодом, на нем идут процессы окисления. Электрод с большим значением  $\varphi^0$  или  $\varphi^p$  называется катодом, на нем идут процессы восстановления.

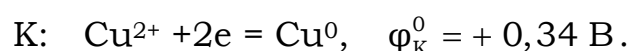
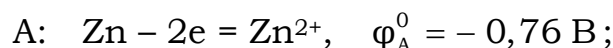
Классическим примером химического гальванического элемента служит элемент Даниэля-Якоби, схему которого можно представить в виде



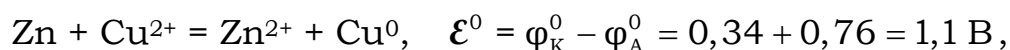
Двойная черта в схеме показывает, что два электролита пространственно разделены. Они соединяются посредством проводника второго рода (электролитического мостика). Во внешней цепи электроды соединены металлическим проводником первого рода.

Так как  $C_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \text{ моль/л}$ , то  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^p = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$  и  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^p = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ .

При соединении электродов равновесие нарушается вследствие перехода электронов по внешней цепи от цинкового электрода (анода) к медному (катоду), а анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  по внутренней цепи в обратном направлении. Возникает самопроизвольный анодно-катодный процесс по схеме



Суммируя электродные реакции, получим



где  $\mathcal{E}^0$  — стандартная электродвижущая сила (ЭДС) элемента, В.

При условиях, отличных от стандартных, значения  $\varphi^p$  рассчитываются по уравнению Нернста (7.152).

В результате самопроизвольных процессов система (гальванический элемент) совершает максимально полезную электрическую работу  $A'_{\text{max}}$ , равную

$$A'_{\text{max}} = nF\mathcal{E}^0, \quad (7.160)$$

где  $nF$  — количество прошедшего электричества, Кл;

$n$  — число электронов — участников данной электрохимиче-

ской реакции.

С другой стороны, при обратимом процессе ( $T = \text{const}$ ;  $P = \text{const}$ ), совершаемая системой работа равна убыли свободной энергии Гиббса ((4.34), (4.118)),  $\Delta G^0$ :

$$A'_{\text{max}} = -\Delta G^0 = RT \cdot \ln K_p, \quad (6.13)$$

где  $K_p = K_c$  — константа равновесия, равная в данном случае отношению  $C_{\text{Zn}^{2+}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ .

Сопоставляя уравнения (7.160) и (6.13), имеем:

$$\Delta G^0 = -nF \cdot \mathcal{E}^0, \quad (7.161)$$

$$nF \cdot \mathcal{E}^0 = RT \cdot \ln K_p = 2,3RT \cdot \lg K_p, \quad (6.15)$$

$$\lg K_p = \frac{n \cdot F \cdot \mathcal{E}^0}{2,3RT} = \frac{n \cdot \mathcal{E}^0}{0,059}, \quad (6.16)$$

Для рассматриваемой электрохимической реакции  $\mathcal{E}^0 = 1,1 \text{ В}$  и  $\lg K_p = 2 \cdot 1,1/0,059 = 37$ , а  $K_p = 10^{37}$ .

Связь между ЭДС гальванического элемента и изменением энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  протекающей в нем электрохимической реакцией устанавливается на основании уравнения Гиббса-Гельмгольца (4.81).

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d\Delta G}{dT}.$$

Подставляя значение  $\Delta G$  из уравнения (7.161) получим

$$-nF\mathcal{E} = \Delta H - nFT \frac{d\mathcal{E}}{dT},$$

откуда

$$\Delta H_{\text{э/х.р.}} = nF \left( T \frac{d\mathcal{E}}{dT} - \mathcal{E} \right)$$

Исходя из характеристических термодинамических функций, а именно (4.77)

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta S,$$

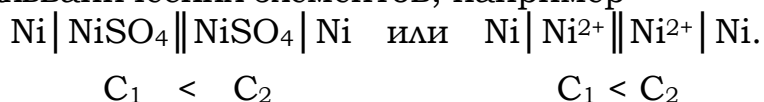
получаем

$$\Delta S_{\text{э/х.р.}} = nF \frac{d\mathcal{E}}{dT},$$

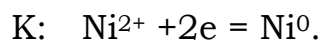
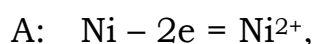
где  $\frac{d\mathcal{E}}{dT}$  — температурный коэффициент ЭДС, В/К.

Таким образом, имея равновесные значения ЭДС гальванического элемента при различных температурах можно рассчитать термодинамические характеристики ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ), протекающей в нем реакции. Следует заметить, что электрическая работа гальванического элемента в общем случае не соответствует тепловому эффекту реакции, которая в нем протекает. Если  $\frac{d\mathcal{E}}{dT} < 0$ , то электрическая работа  $A'_M = nF\mathcal{E}$  меньше теплового эффекта реакции. Гальванический элемент отдает теплоту в окружающую среду или нагревается в условиях тепловой изоляции, когда обмен теплотой с окружающей средой исключен. Если  $\frac{d\mathcal{E}}{dT} > 0$ , то электрическая работа больше теплового эффекта реакции и система поглощает энергию из окружающей среды или охлаждается, если обмен энергией с окружающей средой отсутствует.

Зависимость величины электродного потенциала от концентрации потенциалопределяющих ионов обуславливает существование концентрационных гальванических элементов, например



Электрод в растворе электролита с меньшей концентрацией — анод (меньшее значение  $\varphi^P$ ), с большей — катод (большее значение  $\varphi^P$ ). Анодно-катодный процесс протекает по схеме



Возникающая при этом ЭДС зависит от соотношения концентраций и определяется по уравнению

$$\mathcal{E} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1},$$

где  $C_2 > C_1$ .

Таким образом, главным критерием возможности протекания электрохимических процессов в гальваническом элементе является положительный знак ЭДС, т. е. выполняется неравенство

$$\mathcal{E} > 0 \quad \text{или} \quad \varphi_{\text{К}} > \varphi_{\text{А}},$$



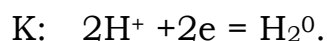
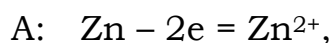
поэтому

$$\mathcal{E} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}.$$

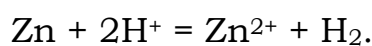
**Электрохимическая система из двух электродов в одном и том же электролите называется химическим гальваническим элементом типа Вольта.** Элемент Вольта состоит из медного и цинкового электродов в растворе серной кислоты. Схема его записывается в виде



Так как  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ , анодом будет цинковый электрод, катодом — медный электрод. Уравнения анодно-катодных процессов имеют вид



Суммируя электродные реакции, получим



Первоначальное значение ЭДС равно контактной разности стандартных потенциалов цинкового и медного электродов, т. е.

$$\mathcal{E} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

С течением времени ЭДС элемента падает, что вызвано изменением величин электродных потенциалов катода и анода. **Явление смещения величин электродных потенциалов от их равновесных значений при прохождении тока называется поляризацией электродов.** В зависимости от природы возникновения **поляризация делится на химическую и концентрационную.** Химическая поляризация обусловлена изменением химической природы электродов при выделении на них продуктов электрохимической реакции. Например, в элементе Вольта потенциал катода (медного электрода) уменьшается за счет выделения на нем молекулярного водорода ( $\text{H}_2$ ) и фактического изменения химической природы электрода. При этом потенциал катода в пределе становится равным потенциалу водородного электрода, т. е.

$$\varphi_{\text{к}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{р}} = -0,059 \text{ рН.}$$

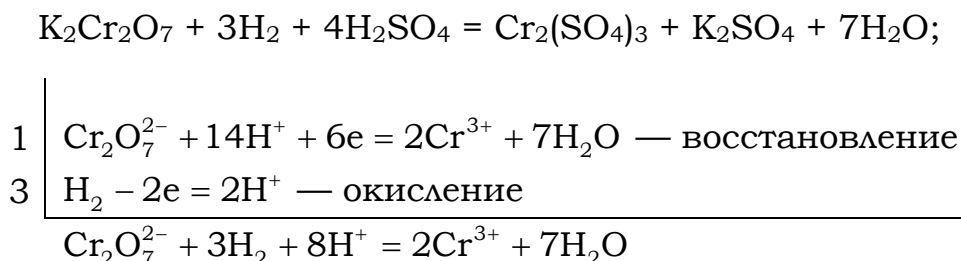
**Концентрационная поляризация** обусловлена изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в приэлектродных слоях при

прохождении тока. При этом потенциал анода увеличивается за счет возрастания концентрации положительных ионов при окислении анода (например, ионов  $Zn^{2+}$  в элементе Вольта). Таким образом, в указанном элементе анод поляризуется концентрационно, а катод — химически.

В химических элементах типа Даниэля-Якоби имеет место концентрационная поляризация. При этом потенциал анода растет за счет увеличения концентрации положительных ионов при окислении анода, а потенциал катода уменьшается за счет снижения концентрации положительных ионов при их восстановлении на катоде.

Поляризация электродов при работе гальванических элементов тормозит электрохимические процессы и, как следствие, обуславливает уменьшение ЭДС элементов.

**Явление уменьшения поляризации называется деполяризацией.** Механическое удаление пузырьков газа с поверхности электрода или перемешивание электролита, снижающее концентрацию потенциалопределяющих ионов в приэлектродных слоях — физическая деполяризация, введение химических соединений — сильных окислителей ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $MnO_2$ ,  $O_2$  и др.) и веществ, связывающих избыточные ионы в труднорастворимые или малодиссоциируемые соединения или комплексы — химическая деполяризация. Например, для уменьшения химической поляризации катода в элементе Вольта в катодное пространство добавляется несколько капель бихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ . При этом протекает окислительно-восстановительная реакция, приводящая к окислению восстановленного на катоде водорода  $H_2$ :



### 7.1.3. Кинетика процессов электролиза. Законы электролиза

Простейшая электролизная система состоит из электролизера (электролитическая ванна), электродов (инертных или активных), электролита (раствора или расплава), источника постоянного тока. Электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника тока, называется катодом, к положительному — анодом.

#### Законы электролиза

Зависимость между количеством электричества ( $Q$ ), прошедшего через электролизер и массой (объемом) веществ, претерпевших превращение на электродах и в электролите, выражается двумя законами Фарадея, которые можно записать уравнениями, приведенными ниже

**1-й закон Фарадея:**

$$m = kQ = kIt, \quad \text{или} \quad V = kQ = kIt, .$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности, при этом  $k = m$  ( $k = V$ ), если  $Q = 1$  Кл;

$m$  ( $V$ ) — массы (объемы) веществ, претерпевших превращения, г ( $\Delta$ );

$I$  — сила тока, А;

$\tau$  — время прохождения тока, с.

**2-й закон Фарадея** ( $Q = \text{const}$ ):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}, \quad \text{или} \quad \frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}^0}{V_{\mathcal{E}_2}^0},$$

где  $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$  и  $V_{\mathcal{E}_1}^0, V_{\mathcal{E}_2}^0$  — химические эквиваленты и эквивалентные объемы (н.у.) веществ, претерпевающих превращения.

Из [2-го](#) закона Фарадея следует, что при  $Q = F = 96500$  Кл,  $m = \mathcal{E}$  или  $V^0 = V_{\mathcal{E}}^0$ , тогда

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F}, \quad \text{или} \quad k = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F},$$

где  $k$  — электрохимический эквивалент вещества, г/Кл или л/Кл.

Отсюда можно записать уравнение, объединяющее [1-й](#) и [2-й](#) законы Фарадея:

$$m = It \frac{\mathcal{E}}{F}, \quad \text{или} \quad V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F},$$

Следует заметить, что количества веществ, полученных практически, всегда меньше рассчитанных, что численно характеризуется величиной выхода по току ( $Вт$ ), при этом  $Вт < 1$ .

$$Вт = \frac{m_{\text{пр}}}{m_p}, \quad \text{или} \quad Вт = \frac{Q_{\text{пр}}}{Q_p},$$

где  $m_{\text{пр}}, m_p$  — масса практически выделившегося на электродах вещества и расчётная;

$Q_{\text{пр}}, Q_p$  — заряд, практически затраченный на осуществление электрохимического процесса и его расчётное значение.

Уравнение, объединяющее [1-й](#) и [2-й](#) законы Фарадея, с учетом [выхода по току](#) будет иметь вид

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} I \tau \cdot V \tau \quad \text{или} \quad V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F} I \tau \cdot V \tau .$$

Снижение выхода по току обусловлено различными причинами, важнейшими из которых являются поляризация и перенапряжение при прохождении тока.

*Поляризация и перенапряжение  
при электролизе водных растворов электролитов.*

Природа возникновения поляризации при электролизе обусловлена отклонением величин электродных потенциалов от их равновесных значений при прохождении через электролит тока. Величина поляризации зависит от природы выделяемых на электродах веществ, природы электродов и состояния их поверхности, плотности тока  $j$ , А/м<sup>2</sup>, которая равна по определению

$$j = I/S,$$

где  $I$  — ток через электрохимическую ячейку (электролизную ванну), А,  
 $S$  — площадь электрода, м<sup>2</sup>;

и других факторов. Чем больше плотность тока  $j$ , тем в большей степени поляризуются электроды. Вследствие катодной поляризации потенциал катода становится более отрицательным, при анодной поляризации потенциал анода становится более положительным (рис. 7.1).

Поляризация может связана с замедленностью электрохимических процессов разряда частиц. Кроме того, накопление продуктов электролиза на электродах изменяет их природу и величину электродных потенциалов (химическая поляризация). При этом в электролизере возникает внутренний гальванический элемент, ЭДС которого направлена встречно внешней ЭДС и называется ЭДС поляризации ( $\mathcal{E}_{\text{поляр}}$ ). Величина пере-

напряжения зависит от природы выделяющихся на электродах веществ, природы электродов и величины их поверхности, природы электролита и, в частности, величины рН, температуры, наличия катализатора. Для преодоления поляризации извне на электроды подается избыточное напряжение, называемое перенапряжением ( $\eta_K$  и  $\eta_A$ ). При этом перенапряжение, связанное с выделением газов значительно превышает такое при выделении металлов.

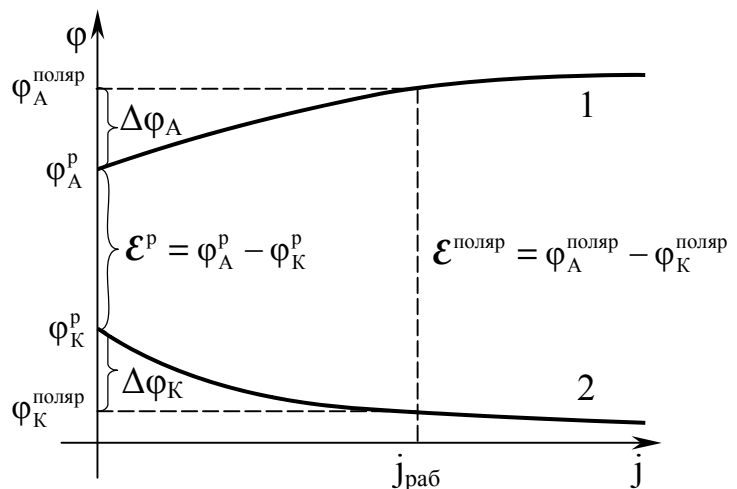
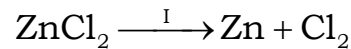


Рис. 7.1. Поляризация электродов при электролизе: 1 — поляризация анода; 2 — поляризация катода



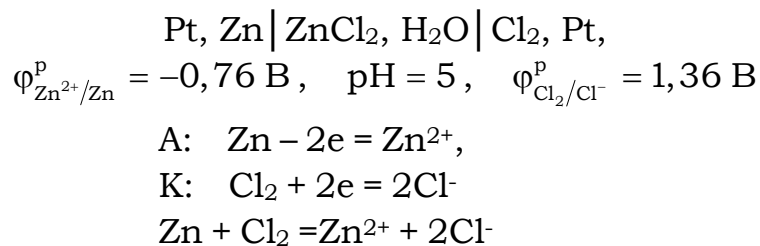
выход по току Zn и Cl<sub>2</sub>.

Суммарное уравнение электролиза имеет вид



Накопление на электродах продуктов электролиза (Zn и Cl<sub>2</sub>) приводит к образованию внутреннего гальванического элемента и ЭДС поляризации  $\mathcal{E}_{\text{поляр}}$ .

Запишем схему гальванического элемента, уравнения электродных реакций, суммарное уравнение электрохимической реакции и рассчитаем  $\mathcal{E}_{\text{поляр}}$ .



$$\mathcal{E}_{\text{поляр}} = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = 1,36 + 0,76 = 2,12 \text{ В}.$$

Исходя из уравнения (7.162) рассчитаем

$$\mathcal{E}_{\text{разл}} = \mathcal{E}_{\text{поляр}} + \eta_{\text{K}} + \eta_{\text{A}} = 2,12 + 0 + 0,3 = 2,42 \text{ В}.$$

*Факторы, влияющие на скорость разряда частиц при электролизе.*

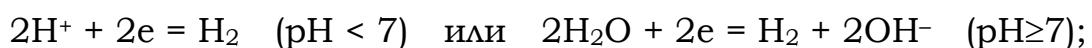
Таким образом, характер и скорость электродных реакций при электролизе (восстановления на катоде и окисления на аноде) зависят:

- от активности частиц в электролите, численно определяемой величиной  $\varphi^0$  или  $\varphi^{\text{p}}$ . Чем больше значение  $\varphi$ , тем вероятнее идет процесс восстановления на катоде; чем меньше  $\varphi$ , тем вероятнее идет процесс окисления на аноде;
- от концентрации частиц в электролите;
- от величины перенапряжения  $\eta$ , В.

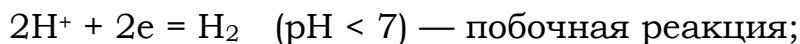
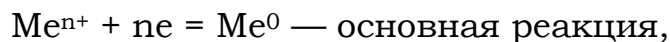
### 7.1.3.2. Катодные процессы

С учетом названных факторов при сопоставимой концентрации частиц, ряд напряжений металлов по восстановительной способности их ионов, условно разбивается на три группы:

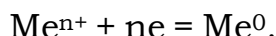
1. **ионы металлов повышенной химической активности** от Li до Al включительно из водных растворов не восстанавливаются, а восстанавливается водород по уравнениям



2. **ионы металлов средней активности** от Mn до H восстанавливаются наряду с водородом, так как  $\eta_{\text{H}_2} \gg \eta_{\text{Me}}$ . Электродные реакции имеют вид



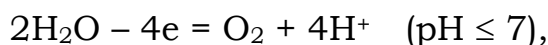
3. **ионы металлов малоактивных**, стоящих в ряду напряжений после H, восстанавливаются без участия водорода по уравнению



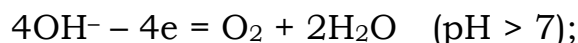
### 7.1.3.3. Анодные процессы

Характер и вид анодных процессов зависят также от природы анода. В случае инертного (нерастворимого) анода на нем идут процессы окисления частиц электролита в такой последовательности:

1. **сложные кислородсодержащие анионы** ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и др.) и фторид-ион  $\text{F}^-$  из водных растворов не окисляются, а окисляется кислород по уравнениям



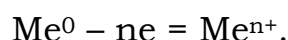
или



2. **простые анионы** ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.) окисляются без участия кислорода тем вероятнее, чем меньше значение  $\varphi^0$  ( $\varphi^P$ ). При этом следует учесть, что окисление хлора ( $\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$ ) происходит за счет большего перенапряжения кислорода ( $\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^P = 1,23 - 0,059\text{pH}$ ). Анодные реакции имеют вид, например,



В случае активного (растворимого) анода окисляется сам анод по уравнению

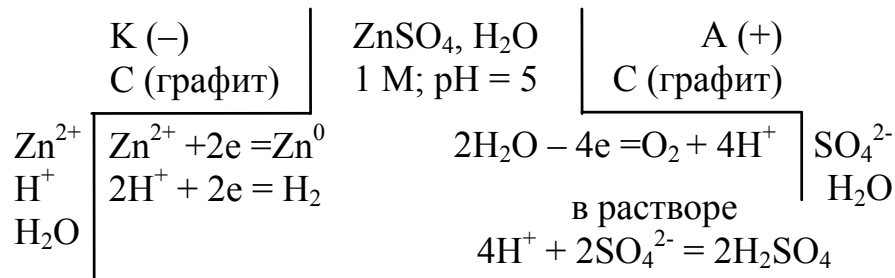


В случае электролиза расплавов электролитов реакции, связанные с разложением воды, исключаются. Последовательность разряда ионов зависит от их активности и концентрации.

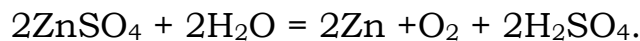
Пример схемы электролиза 1 М раствора  $\text{ZnSO}_4$  ( $\text{pH} = 5$ ): а) на графит-

товых электродах; б) на цинковых.

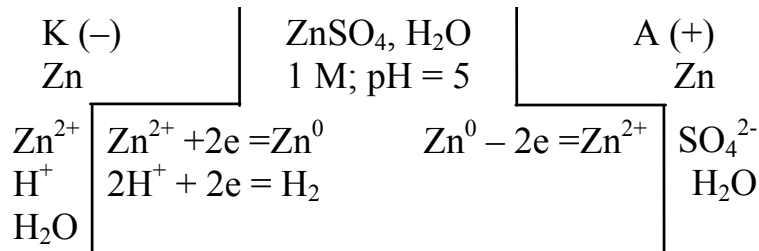
а) Составим схему электролизной системы:



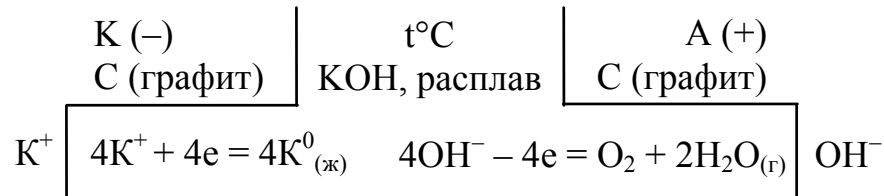
Суммарное уравнение электролиза:



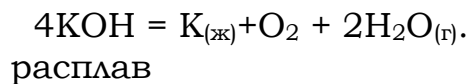
б) Схема электролизной системы и уравнения электродных процессов:



Пример электролиза расплава KOH на графитовых электродах:



Суммарное уравнение процесса электролиза



## 7.1.4. Применение электрохимических процессов в технике

### 7.1.4.1. Химические источники тока

Химические источники тока (ХИТ) предназначены для преобразования химической энергии в электрическую. К ним относятся гальванические элементы (первичные или необратимые), аккумуляторы (многократного обратимого действия) и топливные элементы (непрерывного действия) или электрохимические генераторы тока (ЭХГТ). Они характеризуются величиной ЭДС, напряжением, мощностью, емкостью и энер-

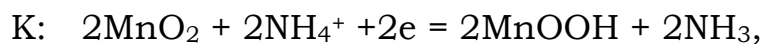
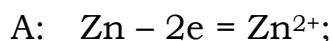
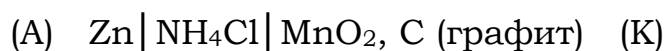


гией, величиной КПД для обратимых элементов, сроком службы, способностью поляризоваться.

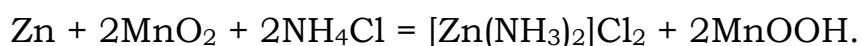
В первичных (необратимых) гальванических элементах окислитель и восстановитель заложены непосредственно в состав гальванического элемента и расходуются в процессе его работы. Основной их недостаток — одноразовость и необратимость действия.

Восстановителями (анодами) в таких элементах обычно являются цинк и магний, в последние годы — литий. Окислителями (катодами) служат оксиды металлов (марганца, меди, ртути, серебра), хлориды (меди и свинца), а также кислород воздуха и др.

Для питания радиоаппаратуры, аппаратуры связи, магнитофонов и т. д. чаще всего используются сухие элементы (Ле Кланше), в которых анодом служит Zn, катодом — диоксид марганца  $MnO_2$  с графитом, токоотводом — графит. В качестве электролита используется паста, состоящая из раствора хлорида аммония  $NH_4Cl$  с добавкой загустителей (крахмала или муки). Схема элемента, уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электрохимической реакции имеют вид



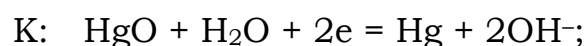
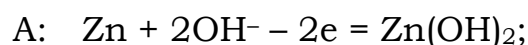
или суммарно



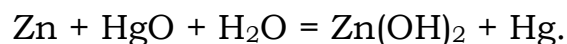
Элементы относительно недороги, однако напряжение (1,1 – 1,3 В) заметно падает во времени с увеличением нагрузки и особенно резко при низких (отрицательных) температурах. Удельная энергия элемента составляет 45 – 60 Вт·ч/кг, срок службы от 0,5 до 2 лет.

В окисдно-ртутных элементах анодом служит цинковый электрод, катодом — оксид ртути  $HgO$ , смешанный с графитом, токоотводящий электрод — графит, электролит — раствор щелочи.

Схема элемента и уравнения процессов



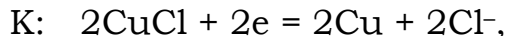
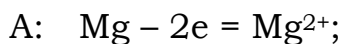
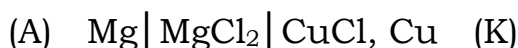
или суммарно



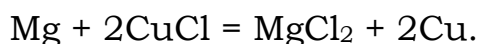
Напряжение элемента 1,0 – 1,3 В, удельная энергия 50 – 130 Вт·ч/кг, размеры небольшие, рабочая температура до 130°C, срок службы — несколько лет. Недостаток — относительно высокая стоимость и токсичность компонентов. Применяются в портативных радиоприемниках, передатчиках, кардиостимуляторах и др.

Для увеличения напряжения используются аноды из активных металлов, например магния. Ввиду их высокой активности взаимодействия с водой с выделением  $\text{H}_2$ , что способствует их саморазряду, разработаны резервные элементы, которые приводят в рабочее состояние непосредственно перед началом их использования. Анодом служит Mg, катодом — хлорид меди (I)  $\text{CuCl}$ , электролит — сухой хлорид магния  $\text{MgCl}_2$ . Перед использованием в элемент заливают воду.

Схема элемента и уравнения процессов



или суммарно



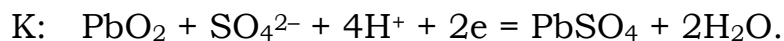
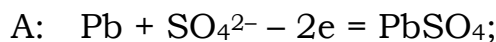
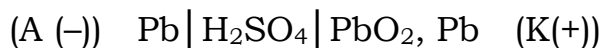
Напряжение 1,3 В, удельная энергия 30 – 60 Вт·ч/кг, емкость элемента сохраняется до 10 лет.

Аккумуляторы — химические источники тока обратимого многократного действия, в которых химическая энергия превращается в электрическую (разряд) и электрическая (под действием внешнего поля) — в химическую (заряд). При разряде аккумулятор работает как гальванический элемент, при заряде — как электролизер.

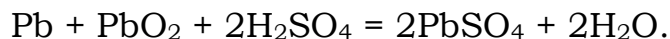
В простейшем виде аккумулятор имеет два электрода (катод и анод) и ионный проводник между ними. На аноде как при заряде, так и при разряде идут процессы окисления, на катоде — восстановления.

В свинцовых (кислотных) аккумуляторах анодом является система перфорированных (с множеством отверстий) свинцовых пластин, заполненных губчатым свинцом (для увеличения поверхности), катодом служит диоксид свинца  $\text{PbO}_2$ , впрессованный в свинцовые решетки. Электролит — раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (32 – 39%;  $\rho = 1,24 - 1,3 \text{ г/см}^3$ ).

Схема свинцового аккумулятора и уравнения процессов разряда

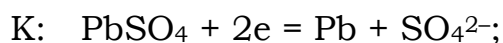
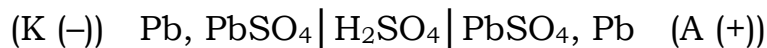


Суммарное уравнение разряда



При уменьшении ЭДС до 1,7 В аккумулятор заряжают.

Схема аккумулятора и уравнения процессов при заряде



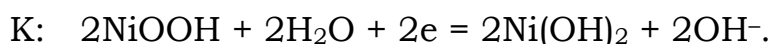
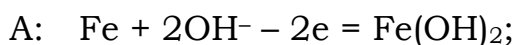
Суммарное уравнение заряда



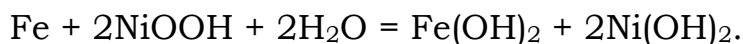
Среднее напряжение аккумулятора 1,8 – 2,0 В, удельная энергия 10 – 35 Вт·ч/кг, КПД — 80%, стоимость невысокая. Недостаток — большой вес (низкая удельная энергия), небольшой срок службы (2 – 5 лет), способность к саморазряду. Используются в автомобилях и других транспортных средствах, на электростанциях, телефонных станциях и других объектах.

К щелочным относят железоникелевые, никель-кадмиевые, цинк-серебряные аккумуляторы. Анодом в них служат Fe, Cd, Zn, катодом — гидроксид никеля NiOOH, оксид серебра Ag<sub>2</sub>O. Электролит — 20 – 23%-й раствор гидроксида калия KOH.

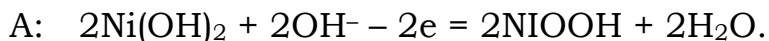
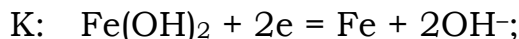
Схема железоникелевого аккумулятора и уравнения процессов разряда



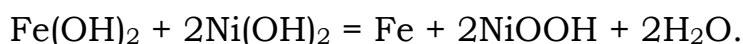
Суммарное уравнение разряда



При заряде аккумулятора



Суммарное уравнение заряда

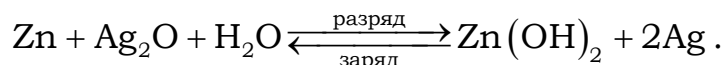


К преимуществам железо(кадмий)никелевых аккумуляторов относятся большой срок службы (до 10 лет), устойчивость к механическим нагрузкам, нечувствительность к сильному разряду, а также то, что они хорошо переносят высокие температуры. Недостатки — невысокие среднее напряжение (1,2 – 1,3 В) и КПД (50 – 55 %). Применяются для питания электрокаров, аппаратуры средств связи и различной электронной аппаратуры.

Для питания различных приборов используются малогабаритные и с высоким КПД цинк-серебряные аккумуляторы



Суммарное уравнение процессов разряда и заряда



Топливные элементы — химические источники тока непрерывного действия, в которых окислитель и восстановитель не заложены заранее в рабочую зону, как в первичных элементах и аккумуляторах, а подаются непрерывно к электродам, которые во время работы топливного элемента не расходуются.

Окислитель — чистый кислород, или кислород воздуха, иногда  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.

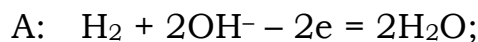
Восстановитель — водород, полученный химической конверсией различных водородсодержащих веществ: аммиака, метанола, гидридов металлов и др.

Электролит — чаще всего 30%-й раствор  $\text{KOH}$ .

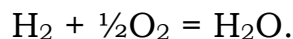
Электроды — графитовые или пористые никелевые с добавками других металлов, катализирующих процессы.

Схема кислород-водородного топливного элемента с графитовыми электродами и уравнения электродных реакций

(А (-)) С (графит), Н<sub>2</sub> | КОН | О<sub>2</sub>, С (графит) (К (+))



Суммарное уравнение электрохимической (токообразующей) реакции



В результате этой реакции в цепи генерируется постоянный ток и химическая энергия непосредственно превращается в электрическую. Значение стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G_{298}^0$ ) данной реакции равно минус 237 кДж/моль. Используя соотношение (6.14), можно рассчитать значение ЭДС элемента:

$$\mathcal{E}^0 = -\frac{\Delta G_{298}^0}{n \cdot F} = -\frac{-237 \text{ кДж / моль}}{2 \cdot 96,5 \text{ кДж / В} \cdot \text{ моль}} = 1,23 \text{ В}.$$

Напряжение элемента меньше ЭДС, что обусловлено в большей степени поляризацией электродов и снижением скорости электрохимических процессов. Снижение поляризации достигается применением катализаторов, увеличением поверхности электродов (пористые), повышением температуры (500 – 800°С) и давления (20 – 30 атм). В высокотемпературных элементах используются твердые электролиты или расплавы солей. Для увеличения напряжения и тока элементы соединяют в батареи. Установки, состоящие из батарей топливных элементов, систем хранения, переработки, очистки и подвода топлива (Н<sub>2</sub>) и окислителя (О<sub>2</sub>), отвода продуктов реакции, называют электрохимическими генераторами тока (ЭХГТ). Удельная энергия их составляет 400 – 800 Вт·ч/кг, а КПД — 60 – 70%. Используются на космических кораблях, в электромобилях и других установках специального назначения.

#### 7.1.4.2. Применение электролиза в технике

Электролиз — важнейший метод получения многочисленных окислителей (F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>), восстановителей (металлы, Н<sub>2</sub>), сложных соединений (щелочей, кислот). На электрохимических методах основано рафинирование меди, анодное окислирование (анодирование) алюминия, тантала, ниобия.

Во многих областях техники применяются процессы электролитического осаждения металлов на поверхность металлических и неметаллических изделий. Гальванотехника включает: гальваностегию — получение на поверхности изделий тонких металлических покрытий декора-

тивного и специального назначения и гальванопластику — получение легко отделяющихся, относительно толстых точных копий с различных предметов.

Качество получаемых покрытий зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются: состав электролита и значение pH, природа электродов, плотность тока, температура. Гальванические покрытия должны иметь мелкокристаллическую структуру и равномерную толщину на различных участках изделий, что очень важно для изделий сложной конфигурации с множеством отверстий. В этом случае используют электролиты с хорошей рассеивающей способностью — комплексные соединения или электролиты на основе простых солей с добавками поверхностно-активных веществ. Например, меднение, серебрение, золочение ведется, как правило, при использовании цианидных комплексов:  $K[Cu(CN)_2]$ ,  $K[Ag(CN)_2]$ ,  $K[Au(CN)_4]$ .

Существенную роль играют аноды, которые не должны содержать примесей. При этом, процессы хромирования, золочения, платинирования и др. протекают с нерастворимыми анодами из металлов, устойчивых в данном электролите. Очень важна правильно подобранная в каждом случае плотность тока. Питание ванны не постоянным, а переменным апериодичным током (реверс тока) снимает поляризационные явления.

**Гальванопластика** широко используется в приборостроении для получения тонкостенных изделий сложной формы (волноводы, сиффоны и др.).

В технологии получения полупроводниковых приборов важную роль играют процессы, по своей природе являющиеся электрохимическими. К ним относятся: анодное и катодное травление, осаждение тонких слоев металла на поверхность полупроводников (получение эпитаксиальных пленок), изготовление поверхностно-барьерных транзисторов (электроосаждение In на n-Ge) и др. Электрохимический способ травления имеет ряд преимуществ перед химическим: процесс становится контролируемым, скорость травления увеличивается.

#### 7.1.4.3. Электрохимические преобразователи информации

В технике все шире используются электрохимические преобразователи информации — хемотронные устройства. Сравнительно простые электрохимические ячейки выполняют функции диодов, датчиков давления, температуры, интеграторов, умножителей, запоминающих устройств и т. д. Специфической особенностью хемотронных устройств является их высокая чувствительность по напряжению ( $10^{-3}$  В) и по току ( $10^{-6}$  А), малое потребление мощности ( $10^{-3}$  –  $10^{-8}$  Вт), более низкие уровни собственных шумов и высокая надежность.

## 7.2. Кинетика и термодинамика процессов электрохимической коррозии

**Коррозией называется самопроизвольный процесс разрушения металлов под воздействием окружающей среды.** Критерием самопроизвольности процессов коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов и уменьшение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ) при переходе их в окисленное состояние.

### 7.2.1. Разновидности электрохимической коррозии и скорость её протекания

Скорость коррозии зависит от активности металла, характера коррозионной среды, условий взаимодействия с ней и природы продуктов коррозии.

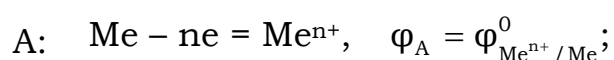
В зависимости от условий протекания коррозия делится на атмосферную, почвенную, в среде электролита и др.

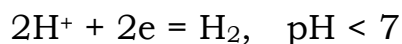
**По механизму протекания** коррозионных процессов различают **химическую** и **электрохимическую коррозию**.

Химическая коррозия протекает без возникновения электрического тока: газовая — в газах или парах без конденсата влаги на поверхности металла (окисление  $O_2$ ,  $Cl_2$  и т.д. при высоких температурах); жидкостная — в растворах неэлектролитов (органические жидкости).

Основные продукты химической коррозии — оксидные пленки, пассивирующие поверхность металлов.

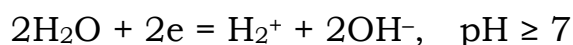
Электрохимическая коррозия — это окисление металлов в среде электролита с возникновением электрического тока. Причиной электрохимической коррозии является контакт металлов, различных по химической природе, неоднородность металлов по химическому и фазовому составу, наличие нарушенных оксидных или других пленок, примесей и др. В результате в присутствии электролита возникают короткозамкнутые макро- или микрогальванические элементы, в которых протекают сопряженные анодно-катодные процессы. Следует заметить, что анодом всегда является металл с меньшим значением  $\phi$ ; катодные участки — это металл или примесные центры с большим значением  $\phi$ . Таким образом, электрохимическая коррозия — это анодное окисление металла с катодным восстановлением окислителя окружающей среды. В результате окисления анода электроны перемещаются к катодным участкам и поляризуют их, т.е. уменьшают их потенциалы. Окислителем среды, связывающий эти электроны, называется деполяризатором. Если окислителем являются ионы  $H^+$ , то коррозия протекает с водородной деполяризацией. В наиболее простом виде она может быть выражена уравнениями





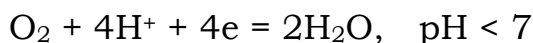
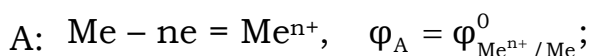
К:

$$\varphi_{\text{K}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = -0,059\text{pH}.$$



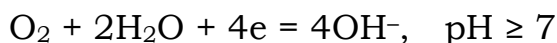
Как правило, с водородной деполяризацией корродируют металлы высокой химической активности, так как условием протекания электрохимической коррозии является положительный знак ЭДС ( $\mathcal{E} > 0$ ) или  $\varphi_{\text{K}} > \varphi_{\text{A}}$ .

Если окислителем является  $\text{O}_2$ , то коррозия протекает с кислородной деполяризацией и выражается уравнениями



К:

$$\varphi_{\text{K}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,23 - 0,059\text{pH}.$$



С кислородной деполяризацией корродируют все металлы, за исключением благородных или пассивирующихся.

Скорость электрохимической коррозии зависит от активности металла, величины pH электролита, присутствия активаторов коррозии ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.), температуры, природы катодных участков и др. Так, например, скорость коррозии с водородной деполяризацией может быть замедлена снижением температуры, увеличением pH, очисткой металлов от примесей, катализирующих выделение  $\text{H}_2$  (Co, Ni, Pt и др.). При кислородной деполяризации скорость коррозии замедляется при уменьшении концентрации  $\text{O}_2$  (деаэрация), снижении его парциального давления, введения в электролит восстановителя.

Активирующее действие ионов  $\text{Cl}^-$  (соленые почвы, морская вода и др.) объясняется их высокой адсорбируемостью на поверхности металлов, разрушением пассивирующих оксидных пленок или предотвращением их образования. Особенно большое влияние оказывают ионы  $\text{Cl}^-$  на коррозию Al, Cr, Fe, Ni и некоторых других.

Кроме того, все металлы, за исключением Ag, образуют хорошо растворимые хлориды, что также способствует коррозии.

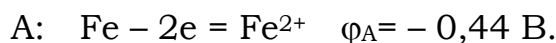
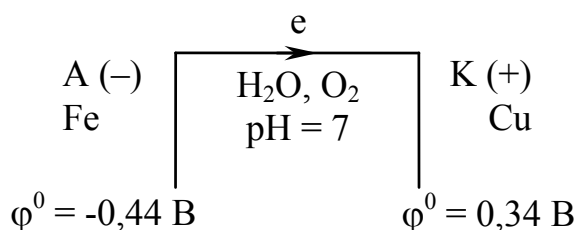
И наоборот, вторичные реакции, приводящие к образованию, например, основных гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , труднорастворимых в нейтральной или щелочной средах, тормозят коррозионные процессы. Гидроксиды же амфотерных металлов (Zn, Cr, Sn, Al и др.) нерастворимы только в нейтральных средах, поэтому для таких металлов опасна не только кислая, но и щелочная среда. Однако, с другой стороны, гидроксид железа пористый, рыхлый, является проницаемым для агрессивных



сред и обладает недостаточной прочностью сцепления с металлом, а потому от коррозии защищает плохо; в то время как оксиды алюминия, никеля, хрома, олова, цинка представляют собой сплошные, прочно сцепленные с поверхностью металла плёнки, эффективно препятствующие контакту металла с внешней средой.

Рассмотрим термодинамическую возможность коррозии стальной детали с медными заклепками в условиях влажной атмосферы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ),  $\text{pH}=7$ .

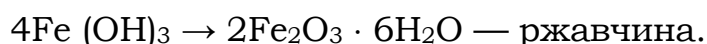
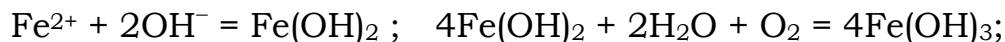
В результате контакта Fe с Cu возникает короткозамкнутый гальванический элемент по схеме



Возникающая при этом ЭДС равна

$$\mathcal{E}^0 = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = 0,82 - (-0,44) = 1,26 \text{ В.}$$

а так как  $\Delta G = -nF\mathcal{E} < 0$ , то коррозия стальных изделий в таких условиях термодинамически возможна. Однако скорость коррозионных процессов несколько снижается со временем вследствие вторичных реакций образования малорастворимых в нейтральной и щелочной средах основных гидроксидов железа и образования ржавчины:



### 7.2.2. Методы защиты от коррозии

Для борьбы с коррозией разрабатываются разнообразные способы защиты, выбор которых зависит от природы защищаемого металла, вида и габаритов изделий или оборудования, условий их эксплуатации, природы коррозионной среды и т. д. Все методы защиты условно делятся на следующие группы:

- легирование металлов;

- защитные покрытия (неметаллические и металлические);
- электрохимическая защита (протекторная и электрозащита);
- изменение свойств коррозионной среды.

Остановимся подробнее на отдельных из перечисленных методов защиты.

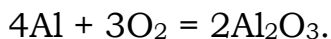
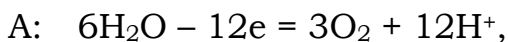
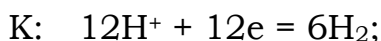
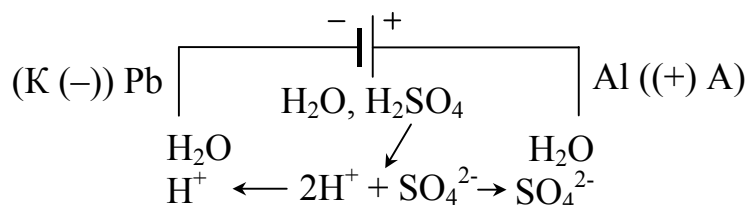
**Неметаллические защитные покрытия.** Они могут быть как органическими (лаки, краски, смолы, полимерные пленки и др.), так и неорганическими (эмали, нерастворимые соединения хрома, фосфора и др.).

**Оксидирование**, химическое и электрохимическое (анодирование) — образование на поверхности металлов пассивирующих оксидных пленок.

**Анодное оксидирование (анодирование)** широко используется для повышения коррозионной стойкости таких металлов, как Al, Ti, Nb, Ta и др. Кроме того, такие защитные пленки имеют высокие твердость, эластичность, электросопротивление ( $10^{14}$  Ом·см). Анодирование используется для получения изолирующих слоев на лентах, применяемых в электрических конденсаторах и других устройствах.

При анодировании алюминия электролитом служат растворы хромовой, серной, щавелевой или лимонной кислот, а также смеси кислот. Катодом выбирают металл, не взаимодействующий с электролитом, чаще всего свинец или сталь, анодом — защищаемое изделие из алюминия.

Схему для получения анодированного алюминия можно представить в виде



**Металлические покрытия: анодные** — металл покрытия более активный, чем защищаемый, и **катодные** — менее активный. Более надежным является анодное, так как в случае нарушения его целостности возникает гальванический элемент, в котором анодом служит покрытие и корродирует, защищая изделие. В случае повреждения катодного покрытия коррозия основного металла, служащего анодом в образующемся гальваническом элементе, усиливается.

**Электрохимическая защита — протекторная и электрозащита**



## 8. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

### 8.1. Поверхностные явления. Адсорбция

Анализ гетерогенных равновесий показывает, что непременным условием их существования является наличие границы раздела фаз.

Состояние атомов или молекул на границе раздела фаз отличается от состояния их в объеме фаз вследствие нескомпенсированных атомных полей частиц, выходящих на поверхность. Состояние поверхности и поверхностные силы играют существенную роль, когда поверхность сильно развита, например при высокодисперсном состоянии вещества, либо при получении его в виде тонких пленок. При этом концентрации компонентов на поверхности отличаются от их концентрации в объеме существующих фаз. Если концентрация газа у поверхности твердых или жидких фаз возрастает, то говорят о положительной адсорбции, уменьшается — об отрицательной. Итак, **поглощение вещества жидкостью или твердым телом называется сорбцией**: если **поглощение поверхностное — адсорбция, объемное — абсорбция**. Фаза, определяющая границу адсорбции называется адсорбентом, распределяемая на поверхности вещества — адсорбатом. Адсорбат адсорбируется на поверхности адсорбента.

Адсорбция на твердой поверхности возникает вследствие проявления адсорбционных сил, различных по своей природе. Физическая адсорбция вызывается только силами Ван-дер-Ваальса — молекулярная адсорбция. Например, адсорбция на угле газов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и др.). Физическая адсорбция обратима и малоспецифична, характеризуется низкими значениями энергии, экзотермична, но мало зависит от температуры, а определяется в основном диффузией. Молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность.

При хемосорбции адсорбируемая молекула образует с веществом адсорбента химическое соединение (ковалентные, ионные, водородные связи). Она необратима, всегда активирована и существенно зависит от температуры. Хемосорбция, как правило, мономолекулярна, за исключением, когда адсорбат диффундирует в объём и образует с внутренними молекулами (атомами) полимолекулярные слои.

Адсорбционное равновесие является динамическим и характеризуется равенством скоростей адсорбции и десорбции. Это равновесие зависит от концентрации адсорбата и термодинамических условий ( $P$ ,  $T$ ).

Величина адсорбции определяется через:

- 1) **абсолютную адсорбцию ( $A$ )** — количество вещества в поверхностном слое, приходящееся на единицу площади ( $S$ )

$$A = \frac{C_S \cdot V_S}{S} \quad \text{или} \quad A = C_S \cdot h_S,$$

$$h_s = \frac{V_s}{S},$$

где:  $C_s$  — концентрация адсорбата в поверхностном слое;

$V_s$  — объем поверхностного слоя;

$h_s$  — высота поверхностного слоя.

## 2) Гиббсовская адсорбция или Гиббсовский избыток ( $\Gamma$ )

$$\Gamma = \frac{(C_s - C) \cdot V_s}{S} = \frac{C_s \cdot V_s}{S} - \frac{C \cdot V_s}{S} \quad \text{или} \quad \Gamma = A - C \cdot h_s.$$

где:  $C$  — равновесная концентрация адсорбата в объеме.

Если  $C \ll C_s$ , то  $A = \Gamma$ .

Кроме концентрации адсорбция зависит от внешних условий  $P$ ,  $T$ , т. е.  $A = f(C, T)$  или  $A = f(P, T)$ .

Если:

$T = \text{const}$   $A_T = f(C)$  — изотерма адсорбции;

$P = \text{const}$   $A_P = f(T)$  — изобара адсорбции;

$C = \text{const}$   $A_C = f(T)$  — изопикна адсорбции;

$A = \text{const}$   $C = f(T)$  — изостера адсорбции.

Согласно закону Генри адсорбция линейно зависит от концентрации, т. е.

$$A = K_\Gamma \cdot C \quad \text{или} \quad A = K_\Gamma \cdot P, \quad (8.163)$$

где:  $K_\Gamma$  — константа Генри.

Для аналитического выражения адсорбционной изотермы применяются уравнения Лэнгмюра и БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера).

Уравнение Лэнгмюра применяется для мономолекулярной адсорбции

$$A = A_\infty \frac{KC}{1 + KC}, \quad (8.164)$$

где:  $A_\infty$  — емкость монослоя или предельно возможная адсорбция;

$K$  — константа;

$C$  — концентрация.

Если  $C \ll 1$  (при малых концентрациях)

$$A = A_\infty KC = K_\Gamma \cdot C,$$

т. е. уравнение Лэнгмюра переходит в уравнение Генри (8.163). При

$$K = \frac{k_1}{k_2},$$

где:  $k_1$  — константа скорости адсорбции;

$k_2$  — константа скорости десорбции.

Чем больше значение  $K$ , тем круче изотерма адсорбции (рис. 8.1).

Отношение

$$\frac{A}{A_\infty} = \Theta.$$

характеризует степень заполнения. Тогда в соответствии с уравнением (8.164)

$$\Theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad \text{или} \quad \Theta = \frac{KP}{1 + KP}.$$

Для многослойной адсорбции используется уравнение БЭТ

$$A = A_\infty \frac{KC_H \cdot C/C_H}{(1 - C/C_H)(1 + KC - C/C_H)},$$

где:  $C_H$  — концентрация насыщения.

При  $C/C_H \ll 1$  уравнение БЭТ переходит в уравнение Лэнгмюра (рис 8.2)

Кроме внешних условий и концентрации адсорбция зависит от природы адсорбента и адсорбата. Так, например, на одном и том же адсорбенте (активированный уголь) при прочих равных условиях лучше адсорбируются те

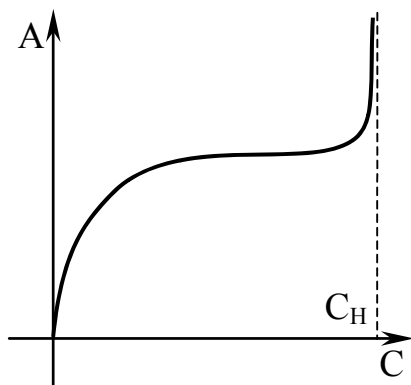


Рис. 8.2. Изотерма многослойной адсорбции

газы, которые легче конденсируются, т.е. температура кипения которых выше. Поэтому если пропустить через активированный уголь воздух с примесью хлора, то из этой смеси газов адсорбируется хлор. Из растворов легче адсорбируются те вещества, растворимость которых в растворителе меньше.

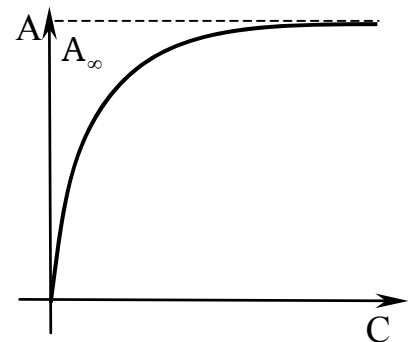


Рис 8.1. Изотерма мономолекулярной адсорбции

## 8.2. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

**Степень гетерогенности любой системы характеризуют: поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) и поверхностная энергия ( $G_S$ ).**

$$G_S = \sigma \cdot S,$$

где  $S$  — площадь поверхности.

Силы у поверхностных молекул нескомпенсированы, т. е. они обладают избытком свободной энергии. Для её уменьшения молекулы стремятся перейти в объём, поверхность же стремится удержаться, в результате чего возникает поверхностное натяжение, количественно характеризуемое величиной  $\sigma$ . Поэтому выход молекул из объёма с увеличением поверхности сопровождается затратой работы против поверхностного натяжения. Таким образом, **силы поверхностного натяжения измеряются работой, затрачиваемой при обратимом изотермическом увеличении поверхности на  $1 \text{ м}^2$** , которая выражается в  $\text{Дж}/\text{м}^2 = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}}$ . Отсюда, **поверхностное натяжение есть сила, приходящаяся на единицу контура поверхности, стремящаяся сократить эту поверхность.** Чем больше силы межмолекулярного взаимодействия в объёме, тем больше поверхностное натяжение. Значения  $\sigma$ ,  $\text{мДж}/\text{м}^2$  для некоторых твёрдых и жидких веществ приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Значения  $\sigma$ ,  $\text{мДж}/\text{м}^2$  для некоторых веществ

Вещество	$\sigma$ , $\text{мДж}/\text{м}^2$	Вещество	$\sigma$ , $\text{мДж}/\text{м}^2$
Салмаз	11400	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	72
W	6814	$\text{C}_6\text{H}_6_{(\text{ж})}$	28
Al	1900	$\text{CCl}_4_{(\text{ж})}$	25
Лёд	120	$\text{N}_2_{(\text{ж})}$	8
$\text{Hg}_{(\text{ж})}$	475		

граничащей с ними фазы, например: на границе вода-воздух  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72 \text{ мДж}/\text{м}^2$ , вода-бензол  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 33,0 \text{ мДж}/\text{м}^2$ , вода-анилин  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 8,0 \text{ мДж}/\text{м}^2$ .

Из основного термодинамического соотношения (4.33)

$$H = G + TS$$

для конденсированных систем  $P = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ,  $H = U$ , тогда полная поверхностная энергия  $U_S$  будет равна

$$U_S = G_S + TS_S, \quad (8.165)$$

где:  $U_S$  — полная поверхностная энергия;

$S_s$  — поверхностная энтропия.

Если отнести к единице поверхности (8.165), то

$$G_s = \sigma, \quad \text{а} \quad S_s = \frac{q_s}{T},$$

где:  $q_s$  — скрытая теплота образования единицы поверхности.

Тогда

$$U_s = \sigma + q_s. \quad (8.166)$$

Так как  $\sigma > 0$  и  $q_s > 0$ , то  $U_s > 0$ . С другой стороны известно (4.77), что

$$\frac{dG}{dT} = -S,$$

тогда

$$S_s = -\frac{d\sigma}{dT}, \quad (8.167)$$

$$U_s = \sigma - T \left( \frac{d\sigma}{dT} \right). \quad (8.168)$$

Уравнение (8.168) представляет собой уравнение Гиббса-Гельмгольца для поверхностных явлений.

Сравнив уравнения (8.166) и (8.167) получим

$$q_s = -T \left( \frac{d\sigma}{dT} \right).$$

Таким образом, с увеличением температуры поверхностное натяжение уменьшается. Свободная энергия поверхности  $G_s$  будет уменьшаться или за счет уменьшения поверхности или за счет уменьшения поверхностного натяжения. Именно уменьшением поверхностного натяжения обусловлено самопроизвольное протекание адсорбции.

### 8.3. Практическое применение адсорбции

Адсорбция играет большую роль в самых различных областях техники. Она приводит к изменению не только поверхности, но и объёмных свойств материалов, влияет на работу выхода электронов, обуславливает



особенности химического и электрохимического травления материалов и полупроводников, кинетику электрохимических процессов при электролизе и в химических источниках тока.

Особое состояние поверхности атомов твердого тела приводит к тому, что вблизи поверхности и электроны распределяются не так, как в объеме, т. е. состояния электронов поверхностных слоёв твёрдых тел отличаются от таковых в объеме, что было доказано квантово-механическими расчетами на чистых поверхностях Ge и Si, полученных путём разлома кристаллов в очень глубоком вакууме. Отсюда следует, **что электрические, химические, каталитические свойства даже очень чистых поверхностей существенно отличаются от объёмных свойств кристаллов.**

**Сорбция и десорбция** играет большую роль в электровакуумной технике. Азот, кислород, водород и другие газы сорбируются стеклом и металлическими частями вакуумных приборов. Для создания глубокого вакуума газы удаляются из приборов путём длительной откачки. Остатки газов сильно влияют на электронную эмиссию с поверхности катода. Доказано, что у оксидных катодов значительно увеличивается работа выхода электронов и понижается электронная эмиссия при «отравлении» кислородом, углекислым газом и др.

**Активированный уголь** является прекрасным поглотителем остатков газов и используется в ловушках для газов, охлажденных до температур жидкого азота (минус 193°С). Для удаления остатков газов после вакуумирования и появляющихся во время работы приборов широко используется **сорбенты-геттеры** (поглотители) — Ва, Zr, Nb, Та и др. Для разных условий разные поглотители. Например, в приборах, работающих при высоких температурах, порядка 800°С, для поглощения O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, СО хорошим геттером является цирконий с развитой поверхностью (в виде порошков или спеченных из порошков штабиков). Цирконий применяется в виде зернистых покрытий на Мо-анодах и сетках генераторных ламп и ВЧ приборов.

Большое значение играет адсорбция при выращивании кристаллов из газообразной или жидкой фаз. Из-за селективного свойства адсорбции скорость роста граней кристаллов различна и приводит к изменению геометрической формы многогранника.

## 9. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

### 9.1. Основные понятия и определения. Условия термодинамического равновесия в гетерогенных системах

**Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз, называется гетерогенным или фазовым.** Такие равновесия наблюдаются при кипении жидкостей, плавлении кристаллов, выделении кристаллов из насыщенного раствора соли, растворении твердых веществ в жидкостях и т. д.

**Индивидуальные вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать самостоятельно вне ее, называются компонентами или составляющими системы. Наименьшее число составляющих, с помощью которых может быть выражен состав любой фазы, называется независимыми компонентами.** Если составляющие систему вещества не взаимодействуют друг с другом, то их число равно числу компонентов. Для систем, в которых происходит химическое взаимодействие, число компонентов равно числу составляющих минус число реакций между ними. Так, в системе, состоящей из смеси газов водорода, аргона и гелия, химическое взаимодействие не происходит, поэтому число компонентов равно общему числу составляющих (трём). В системе, состоящей из газообразных веществ, реагирующих между собой, например, водорода, йода, йодистого водорода, число компонентов равно числу составляющих (3) минус число реакций между ними (1), т.е.  $3 - 1 = 2$ .

По числу компонентов системы бывают: однокомпонентные, двухкомпонентные и т.д., по числу фаз — однофазные, двухфазные и т. д.

При переходе компонента из одной фазы в другую, количество его в обеих фазах изменяется: в первой уменьшается, во второй — увеличивается. Такой переход сопровождается изменением его химического потенциала.

Рассмотрим переход  $i$ -го компонента из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу при  $P$  и  $T = \text{const}$ . По отношению друг к другу  $\alpha$  и  $\beta$ -фазы могут считаться открытыми. Вследствие потери вещества и изменения концентраций изобарный потенциал  $\alpha$ -фазы уменьшается на величину  $dG_\alpha = -\mu_i^\alpha dn_i$ , а потенциал  $\beta$ -фазы возрастает на величину  $dG_\beta = -\mu_i^\beta dn_i$ .

Суммарное изменение потенциала будет равно:

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = (-\mu_i^\alpha + \mu_i^\beta) dn_i$$

Так как общая масса системы не изменилась, то обе фазы можно рас-

смаатривать, как части одной закрытой системы. Тогда для протекания самопроизвольного процесса при  $P, T = \text{const}$ .  $dG < 0$ , а следовательно:

$$(-\mu_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta}) dn_i < 0 \quad \text{или}$$

$$\mu_i^{\alpha} > \mu_i^{\beta}, \quad (9.169)$$

т. е. при  $P, T = \text{const}$  компонент будет самопроизвольно переходить из фазы, где он имеет более высокий потенциал, в фазу, где его химический потенциал меньше. Переход будет осуществляться до тех пор, пока химические потенциалы не сравняются, т. е. наступит состояние равновесия (сравни с (4.107))

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad (9.170)$$

Данное выражение (9.170) определяет важный критерий фазового равновесия: **при равновесии химический потенциал каждого компонента во всех фазах одинаков.**

Таким образом, гетерогенная система будет находиться в равновесии при выполнении следующих условий:

а) температура во всех фазах одинакова

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} \quad \text{и т. д.};$$

б) давление во всех фазах одинаково

$$P^{(1)} = P^{(2)} = P^{(3)} \quad \text{и т. д.};$$

в) химический потенциал каждого компонента во всех фазах одинаков

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} \quad \text{и т. д.}$$

## 9.2. Основной закон фазового равновесия. Правило фаз Гиббса

Равновесие в гетерогенной системе существует при строго определенных внешних параметрах ( $P, T$ ). Изменение их приводит к нарушению равновесия, т. е. к изменению концентрации веществ, а также количества и природы фаз.

**Независимые параметры системы (внешние  $P, T$  и внутренние — концентрация), которые можно изменять в определенных пределах, не изменяя числа и природы фаз, называются степенями свободы ( $C$ ).**

Взаимосвязь между числом независимых компонентов ( $K$ ), числом фаз ( $\Phi$ ) и числом внешних параметров ( $n$ ), определяющих фазовое состояние в системе, **устанавливается правилом фаз Гиббса:**

$$C = K - \Phi + n, \quad (9.171)$$

где  $C$  — число степеней свободы (вариантность системы).

**Соотношение (9.171) выражает основной закон фазового равновесия** и является одним из важных применений второго начала термодинамики к изучению превращений в гетерогенных системах, в которых возможны как переходы веществ из одной фазы в другую, так и химические реакции.

Число степеней свободы всегда величина положительная ( $C \geq 0$ ). Максимальное число фаз, находящихся в равновесии при данных условиях, определяется минимальным числом степеней свободы ( $C = 0$ ).

Если из внешних факторов на систему оказывает влияние только температура или давление ( $n = 1$ ), то выражение (9.171) примет вид

$$C = K - \Phi + 1$$

Из этого следует, что в двухкомпонентной системе ( $K = 2$ ) максимальное число фаз, находящихся в равновесии, равно 3, при этом  $C = 2 - 3 + 1 = 0$ . Такое состояние называется безвариантным (инвариантным). Если в равновесии находятся две фазы, то система — одновариантна ( $C = 2 - 2 + 1 = 1$ ); одна фаза — двухвариантна ( $C = 2 - 1 + 1 = 2$ ).

**Правило фаз Гиббса применяется только к равновесным состояниям.**

В зависимости от температуры и давления одна и та же фаза может обладать различной степенью устойчивости. Фаза, обладающая наибольшей устойчивостью и не претерпевающая превращения даже в присутствии других фаз, называется стабильной. Если же фаза в присутствии других фаз является неустойчивой, то она называется метастабильной. Другими словами, имеются все внешние признаки равновесия, но изобарный потенциал не имеет минимального значения и способен далее уменьшаться. Примером метастабильной фазы может служить переохлажденная вода, которую можно охладить ниже  $0^\circ\text{C}$ . Но достаточно бросить кусочек льда, как она быстро закристаллизуется и вся превратится в лед.

### 9.3. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для фазовых переходов 1-го рода

Рассмотрим закономерности, связанные с превращением одной фазы чистого компонента в другую. Сюда можно отнести плавление, испарение, кипение, возгонку и переход твердого вещества из одной модификации в другую.

Пусть вещество переходит из одной фазы ( $\alpha$ ) в другую фазу ( $\beta$ -фазу). Условием равновесия двух фаз ( $\alpha$  и  $\beta$ ) при  $P, T = \text{const}$  является равенство их изобарно-изотермических потенциалов:

$$dG^{\alpha} = dG^{\beta}. \quad (9.172)$$

При переходе вещества из одной фазы в другую общая масса не изменяется и систему можно рассматривать как закрытую. Тогда изменение изобарного потенциала для каждой фазы выражается уравнениями:

$$dG^{\alpha} = -S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dP,$$

$$dG^{\beta} = -S^{\beta}dT + V^{\beta}dP,$$

где  $S^{\alpha}$  и  $S^{\beta}$  — молярные энтропии вещества в соответствующих фазах;  
 $V^{\alpha}$  и  $V^{\beta}$  — молярные объемы.

Так как при равновесии выполняется условие (9.172), тогда

$$-S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dP = -S^{\beta}dT + V^{\beta}dP$$

откуда

$$\Delta SdT = \Delta VdP$$

или

$$\frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dP}{dT} \quad (9.173)$$

где  $\Delta S = S^{\beta} - S^{\alpha}$  и  $\Delta V = V^{\beta} - V^{\alpha}$ .

Для обратимых изотермических процессов

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{пер}}}{T}$$

где  $\Delta H_{\text{пер}}$  — теплота фазового перехода (кДж/моль);

$T$  — температура фазового перехода (К).

Подставляя значение  $\Delta S$  в (9.173), получаем уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пер}}}{T \cdot \Delta V} \quad (9.174)$$

**Соотношение (9.174) применимо к любому двухфазному равновесному переходу и характеризует зависимость температуры фазового перехода от внешнего давления.**

Если рассмотреть равновесие двух фаз, одна из которых газообразная (испарение, сублимация), то объемом жидкой и твердой фазы можно пренебречь, поскольку объем данного количества вещества в парообразном состоянии значительно больше его объема в жидком состоянии, т.е.  $V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж}}$ , поэтому приращение объема  $\Delta V = V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}$  можно считать равным объему пара и заменить  $\Delta V \approx V_{\text{п}}$ .

Для моля идеального газа:

$$V_{\text{п}} = \frac{RT}{P}$$

С учетом сказанного, уравнение (9.174) будет иметь вид

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} \quad (9.175)$$

где  $\Delta H_{\text{исп}}$  — молярная теплота испарения.

Поскольку  $\Delta H_{\text{исп}}$ ,  $R$ ,  $T$  всегда положительны, производная  $d \ln P / dT$  также положительна, т. е. с ростом температуры давление насыщенного пара над жидкостью увеличивается.

Для узкого интервала температур величину  $\Delta H_{\text{исп}}$  можно считать постоянной. Интегрируя выражение (9.175), получаем:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (9.176)$$

где  $C$  — константа интегрирования.

Из (9.176) видно, что зависимость  $\ln P$  от  $1/T$  имеет линейный характер, и по тангенсу угла наклона прямой на графике в координатах  $\ln P - 1/T$  можно рассчитать теплоту испарения (или сублимации).

Интегрируя (9.175) в пределах от  $P_1$  до  $P_2$  и соответственно от  $T_1$  до  $T_2$  (считая  $\Delta H_{\text{исп}} = \text{const}$ ), получаем

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \quad (9.177)$$

где  $P_1$  и  $P_2$  — давление насыщенного пара при  $T_1$  и  $T_2$ .

Соотношение (9.177) дает возможность определить давление насыщенного пара при температуре  $T_2$ , зная его величину при температуре  $T_1$ .

Влияние давления на температуру плавления незначительно, но в одних случаях при повышении давления температура плавления понижается, а в других — увеличивается. Для процесса плавления выражение (9.174) перепишем в виде:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H_{\text{пЛ}}}$$

где  $\frac{dT}{dP}$  — изменение температуры плавления при изменении давления;

$T$  — температура плавления;

$\Delta H_{\text{пЛ}}$  — теплота плавления;

$\Delta V = V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}$  — изменение объема при плавлении.

Если  $V_{\text{ж}} > V_{\text{тв}}$  и  $\Delta V > 0$ , то  $\frac{dT}{dP} > 0$ , т. е., если при плавлении объем жидкой фазы больше твердой, то с увеличением давления температура плавления повышается. Если  $\Delta V < 0$ , то с увеличением давления температура плавления понижается. Таким свойством обладает небольшое количество веществ — вода, висмут, кремний, галлий и некоторые другие.

Для процессов полиморфного превращения вещества из одной модификации в другую ( $\alpha$ -модификация  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -модификация) уравнение Клапейрона-Клаузиуса имеет вид:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V \cdot T_{\text{превр}}}{\Delta H_{\text{превр}}}$$

где  $\Delta V = V_{\beta} - V_{\alpha}$ .

Знак  $\Delta V$  будет зависеть от плотности структур. Если плотность  $\beta$ -модификации больше плотности  $\alpha$ -модификации, то  $V_{\beta} < V_{\alpha}$ . Следовательно увеличение давления приводит к снижению температуры полиморфного превращения. Применение высоких и сверхвысоких давлений позволило в последнее время получить большое количество новых кристаллических модификаций различных веществ.

Рассмотренные выше фазовые превращения характеризуются равенством изобарно-изотермических потенциалов двух сосуществующих в равновесии фаз и скачкообразным изменением энтропии и объема при переходе вещества из одной фазы в другую ( $\Delta G = 0$ ,  $\Delta S \neq 0$ ,  $\Delta V \neq 0$ ). Такие переходы называются фазовыми переходами I рода. Для них, при температуре фазового превращения, на кривых первых производных изобарно-изотермического потенциала наблюдается разрыв функциональной зависимости.

Кроме фазовых переходов I рода существуют фазовые переходы II рода, которые характеризуются равенством не только изобарно-изотермических потенциалов, но и равенством энтропий и объемов сосуществующих в равновесии фаз ( $\Delta G = 0$ ,  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta V = 0$ ). Для таких переходов вторые производные изобарно-изотермических потенциалов изменяются скачкообразно. При фазовых переходах II рода скрытая те-

плота фазового превращения отсутствует и уравнение Клапейрона-Клаузиуса теряет смысл. К фазовым переходам II рода относится, например, переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние или переход металлов из обычного в сверхпроводящее состояние.

#### 9.4. Закон распределения Нернста-Шилова

Для получения материалов с определенными и контролируруемыми свойствами исходные компоненты подвергают различным методам очистки. Наиболее эффективные методы очистки, осуществляемые при фазовых превращениях исходных веществ из одного агрегатного состояния в другое, основаны на различной растворимости компонентов системы (примесей) в двух равновесных фазах. Это различие количественно характеризуется коэффициентом распределения — отношением активностей (концентраций) данного компонента в сосуществующих равновесных фазах.

Этот пример является частным случаем общей закономерности, которая носит название **закона распределения Нернста-Шилова: отношение активностей (концентраций) вещества, распределяющегося между двумя несмешивающимися жидкостями или газами, является при каждой данной температуре величиной постоянной.** Как показано в разделе 9.1 в открытых термодинамических системах компонент будет переходить из фазы (1) в фазу (2), если его химический потенциал в первой фазе больше, чем во второй (9.169), т. е.

$$\mu_k^1 > \mu_k^2$$

При достижении равновесия химические потенциалы данного компонента в обеих фазах при данной температуре равны между собой, т. е.

$$\mu_k^1 = \mu_k^2$$

При этом его равновесные активности (концентрации) в обеих фазах остаются неизменными.

Зависимость химического потенциала компонента от активности (концентрации) выражается уравнениями

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k$$

или, как уже было показано ранее (4.109)

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln C_k \quad (9.178)$$

где  $a_k = f \cdot C_k$  — активность компонента в данной фазе в моль/л или экв/л;

$C_k$  — концентрация компонента в данной фазе, моль/л или экв/л;



$f$  — коэффициент активности, принимающий значения меньше или равно 1, т. е.  $f \leq 1$ . Для разбавленных растворов  $f = 1$  и  $a_k = C_k$ , моль/л;

$\mu_k^0$  — стандартный химический потенциал компонента в данной фазе при 298 К.

Исходя из уравнений (9.170) и (9.178) для двух равновесных фаз, запишем

$$\mu_k^{0(1)} + RT \cdot \ln C_k^{(1)} = \mu_k^{0(2)} + RT \cdot \ln C_k^{(2)}$$

при этом  $\mu_k^{0(1)} \neq \mu_k^{0(2)}$  и при  $T = \text{const}$  являются величинами постоянными, тогда

$$\frac{\mu_k^{0(2)} - \mu_k^{0(1)}}{RT} = \ln \frac{C_k^{(1)}}{C_k^{(2)}}$$

Так как все члены, входящие в левую часть уравнения, постоянны, то

$$\ln \frac{C_k^{(1)}}{C_k^{(2)}} = K \quad \text{или} \quad \frac{C_k^{(1)}}{C_k^{(2)}} = K \quad (9.179)$$

где  $K$  — термодинамическая константа (коэффициент) распределения.

Если распределяемый компонент диссоциирует или ассоциирует в данных фазах, то выражение (9.179) принимает вид

$$K = \frac{C_k^{(1)}(1 - \alpha_1)}{C_k^{(2)}(1 - \alpha_2)}$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — степени диссоциации или ассоциации компонента в первой и второй фазах соответственно.

**Численное значение коэффициента распределения ( $K$ ) зависит от природы равновесных фаз, природы распределяемого между ними компонента, от температуры и не зависит от относительного количества равновесных фаз и исходной концентрации распределяемого компонента.**

Закон распределения Нернста-Шилова находит широкое применение в решении разнообразных практических задач.

**Экстракцией называется физический процесс разделения гомогенной смеси (раствора) двух и более веществ на составляющие компоненты с помощью вспомогательного растворителя — экстрагента, добавление которого вызывает расслаивание раствора. Экстрагент выбирается с таким расчетом, чтобы он не смешивался с исходным раствором и хорошо растворял в себе экстрагируемый компо-**

нент. При этом экстрагирование будет тем полнее, чем больше коэффициент распределения отличается от единицы. Например, экстрагентом для извлечения йода из воды может служить четыреххлористый углерод ( $\text{CCl}_4$ ), коэффициент распределения при этом равен

$$K = \frac{C_{I_2}(\text{CCl}_4)}{C_{I_2}(\text{H}_2\text{O})} = 85,5$$

Следует заметить, что полноту экстрагирования можно увеличить, если имеющийся запас экстрагента использовать по частям, учитывая, что все процессы идут до установления равновесия.

Извлечение вещества жидкостью из жидкости называется жидкостной экстракцией, газа жидкостью или твердой фазой — газовой абсорбцией, твердого вещества жидкостью — выщелачиванием.

Различная растворимость примесей в расплаве и соприкасающейся с ним твердой фазе количественно характеризуется коэффициентом сегрегации ( $K_C$ ):

$$K_C = \frac{C_{\text{пр}}^{\text{ТВ}}}{C_{\text{пр}}^{\text{Ж}}}$$

где  $C_{\text{пр}}^{\text{ТВ}}$  — концентрация примеси в твердой фазе;

$C_{\text{пр}}^{\text{Ж}}$  — концентрация примеси в жидкой фазе (расплаве).

Например, при очистке полупроводниковых материалов от примесей методами направленной кристаллизации расплава или зонной плавки примеси, для которых  $K_C < 1$  (Al, Ga в Ge:  $K_C=0,01$ ; In в Ge:  $K_C = 0,001$ ; Te и Bi в Ge:  $K_C = 4 \cdot 10^{-5}$ ), концентрируются в зоне расплава, а в зоне кристаллизации образуется слой вещества более чистого относительно указанных примесей. При этом, чем сильнее отличается от единицы в меньшую сторону значение коэффициента сегрегации, тем эффективнее очистка от примесей.

Примеси, для которых  $K_C > 1$  (В в Ge  $K_C = 17,3$ ), концентрируются в твердой фазе, и эти методы очистки малоэффективны.

Очистка от примесей с  $K_C = 1$  практически невозможна, например В в Si ( $K_C = 1$ ).

Учитывая исходные концентрации примеси в начальном участке очищаемого вещества и характер распределения ее по слитку, а также значение коэффициента сегрегации, можно получить материал с равномерным распределением примеси по слитку образца. Так, если в расплавленную зону германия ввести легирующую примесь с  $K_C > 1$ , например Zn, то прохождением зоны расплава вдоль всего слитка можно достигнуть равномерного распределения примеси и получить материал с дырочным механизмом проводимости.

Следует заметить, что по данным зонной плавки или направленной кристаллизации можно определить численное значение коэффициента сегрегации. Для этого слиток после очистки делят на равные части и в каждой аналитически определяют концентрацию исследуемой примеси. Зная первоначальное содержание примеси в материале, вычисляют коэффициент сегрегации.

## 9.5. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Диаграммы состояния

Равновесное состояние однокомпонентных систем определяется температурой, давлением и объемом. Эти величины и будут координатными осями для пространственного изображения диаграмм. При исследовании однокомпонентных систем изучают соответствующие проекции диаграмм ( $P - T$ ,  $V - T$ ,  $P - V$ ).

Примером однокомпонентной системы может служить не только любое простое вещество, но и химическое соединение, обладающее строго определенным составом во всех агрегатных состояниях. На рис. 9.1 представлена диаграмма состояния воды в области невысоких давлений.

Правило фаз Гиббса для однокомпонентной системы имеет вид  $C = 3 - \Phi$  (поскольку  $K = 1$ ). Максимальное количество фаз, которые находятся в равновесии для однокомпонентной системы равно 3. Состояние системы определяется точкой, а положение ее определяется абсциссой и ординатой  $P$  и  $T$  (рис. 9.1). Такая точка называется фигуративной точкой системы. Тройная точка  $O$  вместе с линиями одновариантных равновесий ( $OQ$ ,  $ON$ ,  $OM$ ) делит диаграмму состояния на три поля. Эти поля представляют собой совокупность точек, каждая из которых обозначает определенное агрегатное состояние. Поле  $S$  соответствует кристаллическому, поле  $L$  — жидкому, а поле  $G$  — газообразному состоянию. На линиях одновариантных равновесий сосуществуют две фазы (линия  $OQ$  — твердая и парообразная,  $ON$  — парообразная и жидкая,  $OM$  — твердая и жидкая).

Линия  $OO'$  соответствует метастабильному состоянию, равновесие устанавливается между переохлажденной водой и паром.

Так как на указанных линиях в равновесии находятся две фазы, то в соответствии с правилом фаз ( $C = 3 - \Phi = 3 - 2 = 1$ ) система обладает одной степенью свободы. Фигуративная точка  $O$  соответствует безвариантному состоянию ( $C = 3 - \Phi = 3 - 3 = 0$ ) и в этой точке в равновесии находятся все три фазы ( $P = 6,09 \cdot 10^2$  Па,  $t = 0,01^\circ\text{C}$ )

Наклон линии одновариантных равновесий описываются уравнением Клаузиуса-Клапейрона.

С увеличением температуры давление насыщенных паров резко возрастает и кривая давления насыщенного пара  $ON$  (рис. 9.1) заканчивается в критической точке (точка  $N$ ), которая характеризует такое состояние вещества, в котором исчезает различие между жидкостью и паром.

Кривая сублимации  $OQ$  снизу ограничена абсолютным нулем, свер-

ху — точкой плавления, так как твёрдое вещество нельзя перегреть выше точки ее плавления. Если давление пара твердого тела превышает давление внешней среды, то вещество возгоняется.

Рассмотренная выше диаграмма состояния воды является простейшей. Большинство же диаграмм отличаются значительной сложностью. Это связано с явлением полиморфизма, которое свойственно очень многим веществам. **Полиморфизм — способность веществ существовать в различных кристаллических модификациях**, которые различаются по своим физическим и химическим свойствам, несмотря на тождественность частиц, их составляющих, вследствие различного пространственного расположения частиц и характера связей между ними.

Наличие полиморфизма в веществе усложняет диаграмму состояния, поскольку каждой модификации на диаграмме будет соответствовать свои линии одновариантного равновесия и поля существования фаз.

Рассмотрим диаграмму состояния серы (рис. 9.2), которая в твердом состоянии имеет две кристаллические модификации — ромбическую и моноклинную.

Области существования твердой ромбической серы соответствует площадь, которая примыкает к линиям двухфазных равновесий DA, AB и BE. Кривая DA характеризует изменение давления пара над ромбической серой в за-

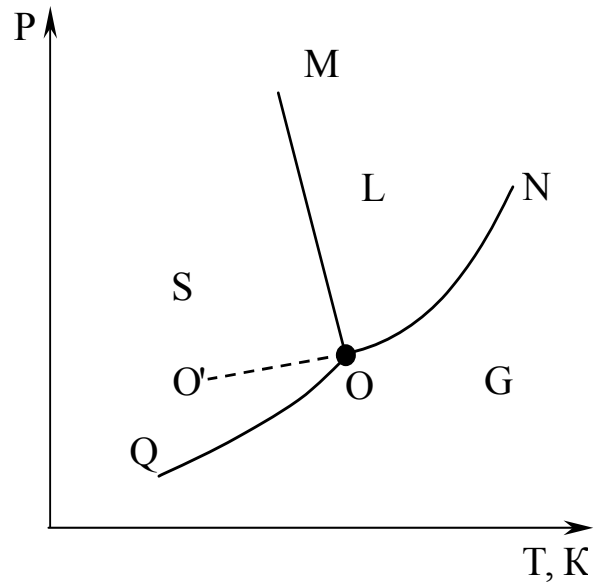


Рис. 9.1. Диаграмма состояния воды в P – T координатах

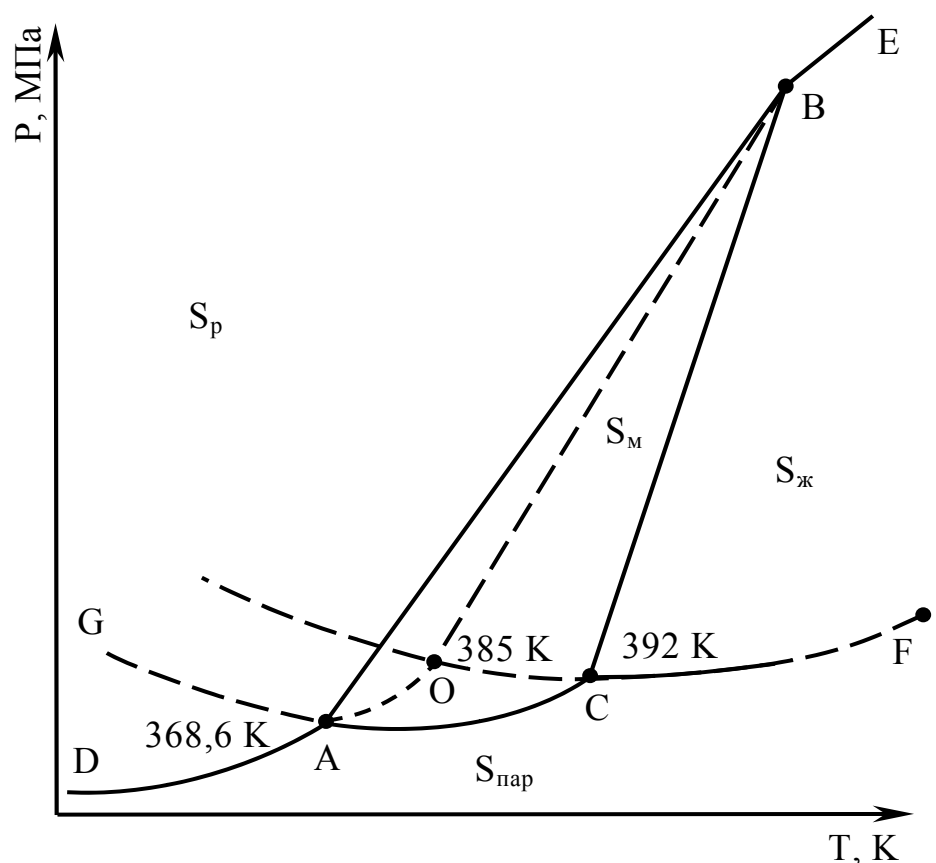


Рис. 9.2. P – T диаграмма состояния серы

висимости от температуры, кривая АВ — влияние давления на температуру перехода  $S_{\text{ромб}} \rightleftharpoons S_{\text{монокл}}$

Область существования моноклинной серы ограничена линиями двухфазных равновесий: АВ, АС и ВС. Кривая АС характеризует изменение давления над моноклинной серой в зависимости от температуры, а кривая ВС — изменение температуры плавления моноклинной серы в зависимости от давления. При 392 К моноклинная сера плавится, а кривая СF соответствует равновесию жидкой серы и её паров.

Ромбическую серу можно перегреть и тогда она, не переходя в моноклинную, плавится при 385 К. Если расплав перегретой моноклинной серы быстро охладить, то при 392 К затвердевание серы может не произойти и переохлажденный расплав затвердеет при 385 К в виде ромбической серы (точка О, рис. 9.2). Линия ОВ — кривая плавления перегретой ромбической серы. Это метастабильное состояние серы и линии, соответствующие этому состоянию, являются линиями метастабильных одновариантных равновесий (на рис. 9.2 они обозначены пунктирными линиями). Кривая ОС характеризует давление пара над переохлажденной жидкой серой, ОА — кривая давления пара над перегретой ромбической серой.

На этой же диаграмме имеются три тройные точки, отвечающие одновариантным равновесиям для стабильных фаз (А, В, С) и одна для метастабильных фаз (точка О):

точка А — твердая ромбическая сера  $\rightleftharpoons$  твердая моноклинная сера  $\rightleftharpoons$  пар;

точка В — твердая ромбическая сера  $\rightleftharpoons$  твердая моноклинная сера  $\rightleftharpoons$  жидкая сера;

точка С — твердая моноклинная сера  $\rightleftharpoons$  жидкая сера  $\rightleftharpoons$  пар;

точка О — перегретая ромбическая сера  $\rightleftharpoons$  переохлажденная жидкая сера  $\rightleftharpoons$  пар.

## 9.6. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Диаграммы состояния бинарных систем

### 9.6.1. Физико-химический и термический анализ

Конденсированное состояние — состояние, которое характеризуется отсутствием газообразной фазы. По дутому говоря, к конденсированному состоянию относят жидкое и твёрдое (кристаллическое и аморфное) агрегатные состояния. Равновесие в таких системах наблюдается при растворении жидкости в жидкости, твердых веществ в жидкостях и т. д. Следует отметить, что растворимость веществ в кристаллическом состоянии значительно меньше, чем в жидком, но вызывает интерес при изучении различных металлических сплавов, силикатных систем, различных систем из органических и других соединений. В настоящем раз-

деле рассмотрены процессы кристаллизации твердой фазы из расплава.

Главной движущей силой всех фазовых превращений является различие свободных энергий системы в ее начальном и конечном состояниях. С термодинамической точки зрения существует только одна температура, при которой твердая фаза находится в равновесии с жидкой. При этой температуре  $T_E$  (рис. 9.3) свободные энергии двух фаз равны. При  $T < T_E$  твердая фаза является стабильной при  $T > T_E$  стабильной является только жидкая фаза.  $T_E$  является температурой кристаллизации.

Кинетика процесса кристаллизации характеризуется двумя основными факторами:

- скоростью образования кристаллических центров (СОЦ);
- линейной скоростью роста кристаллов (СРК) до размеров, соответствующих количеству новой фазы по условиям равновесия.

Образование центров кристаллизации в гомогенных системах обусловлено наличием областей различной плотности и состава; в гетерогенных системах — наличием примесей и частиц посторонней фазы, приводящей к формированию в обеих системах поверхностей раздела. После образования стабильных центров кристаллизации, они продолжают расти со скоростью, определяемой условиями и степенью охлаждения. Это деление на стадии условно, а практически обе стадии накладываются друг на друга. Для образования мелкокристаллической структуры необходима высокая скорость образования центров кристаллизации и значительная скорость роста кристаллов. При этом температурные максимумы указанных процессов не должны совпадать.

Для исследования бинарных и более сложных систем используется комплексный физико-химический анализ Н.С. Курнакова. Сущность его заключается в установлении функциональной зависимости свойств вещества от его химического и фазового состава. Как правило такие зависимости изображают графически в виде диаграмм состояния. В основе анализа диаграмм состояния лежат два принципа: принцип непрерывности и принцип соответствия. Согласно принципу непрерывности при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз изменяются непрерывно; свойство же всей

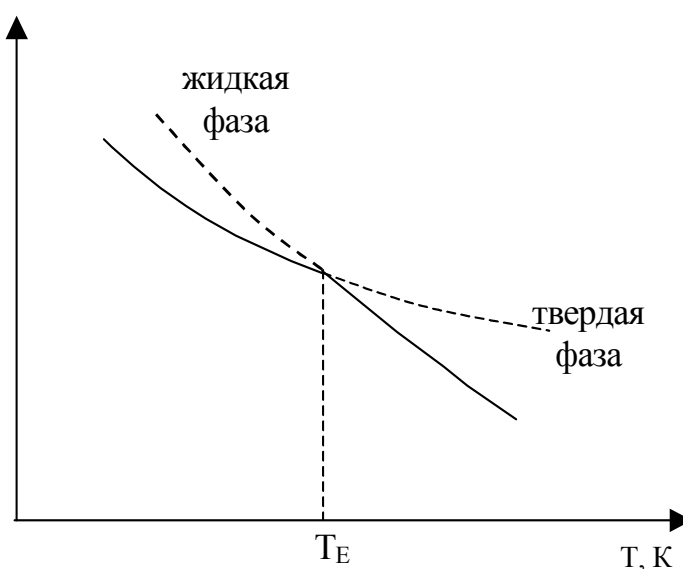


Рис. 9.3. Относительное расположение температурных зависимостей изобарно-изотермического потенциала твердой и жидкой фаз

системы в целом изменяются также непрерывно, но лишь до тех пор, пока не изменится число или природа ее фаз.

Согласно принципу соответствия на диаграмме состояния при равновесии каждой фазе или комплексу фаз соответствует свой геометрический образ: плоскость, линия, точка. При исследовании конденсированных систем давление можно считать постоянным. Тогда для геометрического изображения такой системы можно ограничиться построением диаграммы в координатах температура – концентрация ( $T - X$ ).

Частным случаем комплексного физико-химического анализа является термографический анализ, в основе которого лежит установление температур фазовых превращений при медленном охлаждении изучаемых составов. Графическую зависимость температуры системы от времени при ее медленном охлаждении называют кривой охлаждения. Каждому фазовому превращению на кривой охлаждения соответствует определенный геометрический образ: точка перегиба, температурная площадка (рис. 9.4).

При охлаждении однокомпонентной системы находящейся в расплавленном состоянии, ( $\Phi = 1$ ,  $C = 1 - 1 + 1 = 1$ ), плавное изменение кривой охлаждения в точке 2 (рис. 9.4 а) прерывается и образуется температурная площадка, обусловленная процессом кристаллизации, который сопровождается выделением скрытой теплоты. В результате температура в течение некоторого времени остается постоянной ( $\Phi = 2$ ,  $C = 1 - 2 + 1 = 0$ ). Когда весь расплав закристаллизуется (затвердеет), опять наблюдается плавное снижение температуры ( $\Phi = 1$ ,  $C = 1 - 1 + 1 = 1$ ).

При охлаждении двухкомпонентной системы (рис. 9.4 б) точка 2 также соответствует началу выделения из расплава кристаллов одного из компонентов. Выделяющаяся теплота замедляет процесс охлаждения и на кривой охлаждения наблюдаем перегиб в точке 2. На участке 2 – 3 система двухфазная ( $\Phi = 2$ ,  $C = 2 - 2 + 1 = 1$ ), однако по мере охлаждения расплав обогащается вторым компонентом. При некоторой температуре (точка 3) состав жидкой фазы становится насыщенным относительно обоих компонентов и происходит их одновременная кристаллизация. Состав, соответствующий одновременной кристаллизации обоих компонентов называется эвтектическим, а температура, при которой кристаллизуется этот состав называется эвтектической. В этом случае в равновесии находятся три фазы: расплав и кристаллы обоих компонентов, что соответствует инвариантному состоянию ( $\Phi = 3$ ,  $C = 2 - 3 + 1 = 0$ ). Значение  $C = 0$  указывает на то, что три фазы могут на-

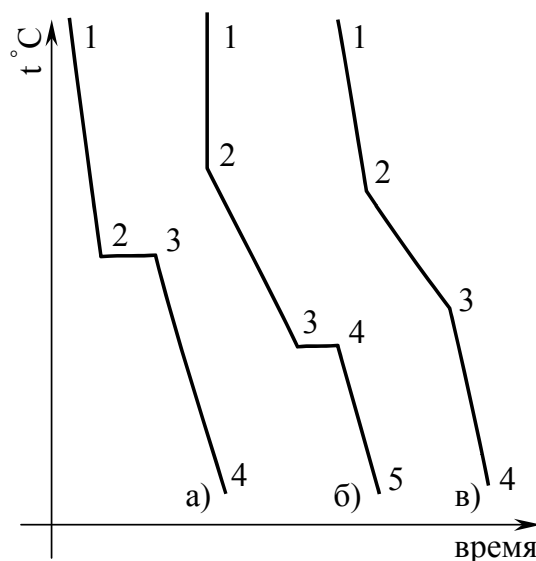


Рисунок 9.4. Кривые охлаждения однокомпонентной системы (а) и двухкомпонентной (б, в)

$$C = 2 - 2 + 1 = 1$$

Если в системе образуются твердые растворы одного компонента в другом, то на кривой охлаждения (рис. 9.4 в) наблюдаются два перегиба, соответствующие температурам начала (точка 2) и конца кристаллизации (точка 3). Отсутствие горизонтального участка на кривой охлаждения обусловлено тем, что состав жидкой фазы системы при охлаждении не совпадает с составом твердого раствора.

По кривым охлаждения, каждая из которых соответствует определенной концентрации компонентов, строят диаграмму состояния. Для этого на оси абсцисс откладывают отрезок АВ (рис. 9.5), длину которого принимают за 100%.

Концы этого отрезка будут соответствовать чистым компонентам, т. е. 100% А и 100% В. Любая точка, помещенная на отрезке, делит его на части, которые количественно характеризуют химический состав сплава. Например, точка  $x_1$  показывает, что в сплаве содержится 60% компонента В (отрезок  $x_1A$ ) и 40% компонента А (отрезок  $x_1B$ ). На практике на ось концентраций наносят только количество одного из компонентов, поскольку количество другого находят по разности.

Ось концентраций может быть отградуирована различным образом: % мас), % ат., или % мол., доли (по массе), атомные или молярные доли и т. д. По оси ординат откладывают температуру кристаллизации (плавления) чистых компонентов А и В.

На координатную сетку «состав – температура» наносят все температурные остановки и перегибы, имеющиеся на кривых охлаждения.

Способ построения диаграммы состояния по кривым охлаждения представлен на рис. 9.6.

Соединив точки начала кристаллизации, получим линию ликвидус ( $T_A E T_B$ ), выше которой система находится в расплавленном состоянии. Со-

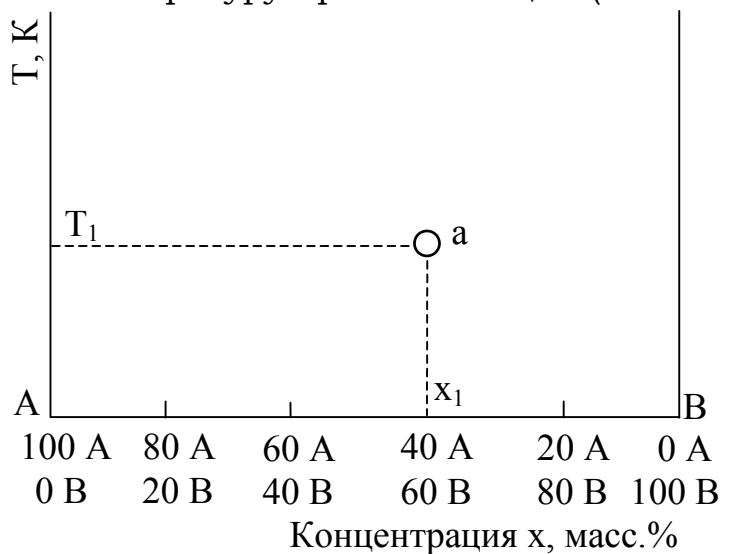


Рис. 9.5. Оси координат, применяемые при изображении диаграмм состояния двухкомпонентных систем



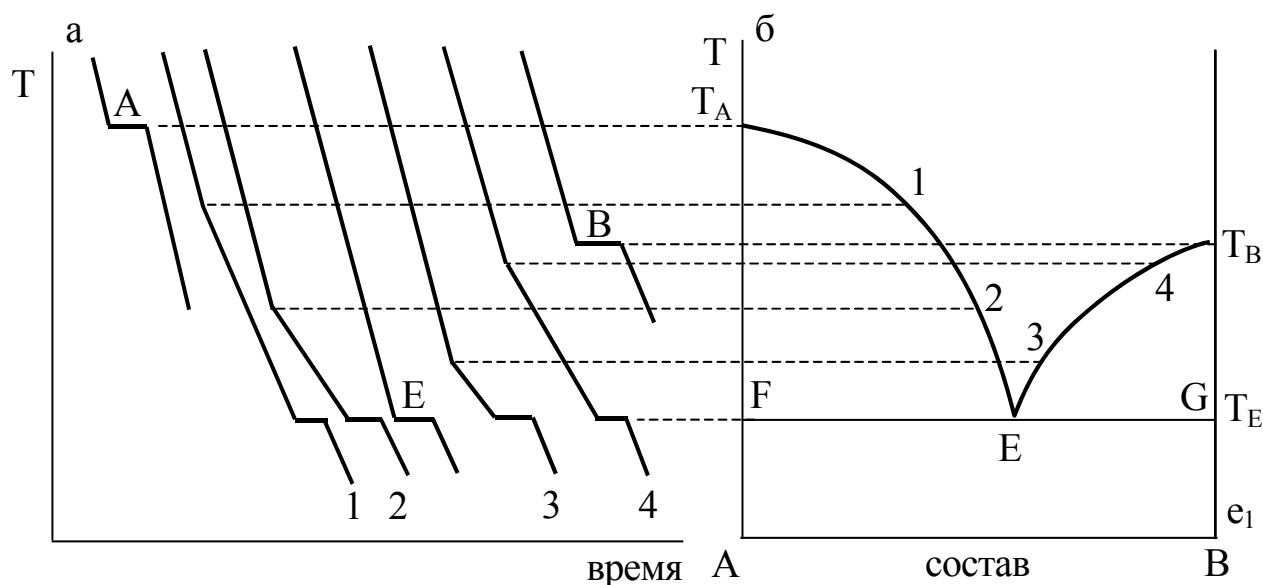


Рис. 9.6. Построение по кривым охлаждения простейшей диаграммы состояния двухкомпонентной системы

единив точки конца кристаллизации, получим линию солидус (FG), ниже которой система находится в твердом состоянии. Между линиями ликвидус и солидус находятся двухфазные области, в которых сосуществуют в равновесии жидкая и твердая фазы.

По характеру взаимодействия компонентов различают три основных вида диаграмм состояния:

1. **Диаграмма состояния с простой эвтектикой** — компоненты различаются по структуре и свойствам, в твердом состоянии образуют механическую смесь, состоящую из кристаллов обоих компонентов (Cu – Ag, Au – Si).

2. **Диаграмма состояния с образованием твердых растворов неограниченной и ограниченной растворимости компонентов друг в друге.** Если компоненты близки по свойствам, величине атомных радиусов, имеют одинаковый тип кристаллической решетки и при охлаждении образуют твердые растворы замещения, — диаграмма состояния с неограниченной растворимостью (Au – Ag, Ge – Si и др.). Если хотя бы одно из вышеуказанных условий не выполняется, тогда образуются твердые растворы с ограниченной растворимостью одного компонента в другом — диаграмма состояния с ограниченной растворимостью (Pb – Sn, Co – Ni и др.).

3. **Диаграмма состояния с образованием химических соединений** — компоненты резко отличаются по свойствам, при охлаждении вступают в химическое взаимодействие и образуют химические соединения, кристаллическая решетка которых отличается от кристаллических решеток исходных компонентов (Pb – Mg, Pb – Sb). Химические соединения, образующиеся в таких системах, обладают различной степенью устойчивости. Если химическое соединение устойчиво при всех температурах, вплоть до температуры плавления, и при плавлении составы жидкой фазы и химического соединения тождественны, тогда со-

единение имеет конгруэнтную точку плавления (т. е. плавится без разложения). Если же химическое соединение устойчиво лишь до определенной температуры и при плавлении составы исходной твердой фазы и полученной жидкой фазы не совпадают, тогда соединение имеет инконгруэнтную точку плавления (т. е. плавится с разложением).

### 9.6.2. Диаграмма состояния системы с простой эвтектикой

Одним из простейших типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем является диаграмма состояния с простой эвтектикой (рис. 9.7). Такую диаграмму образуют два компонента А и В, в жидком состоянии полностью растворимые друг в друге, а в твердом состоянии совершенно не растворимые. При затвердевании сплав распадается на смесь кристаллов чистых компонентов.

Отметим следующие элементы диаграммы. Точки  $T_A$  и  $T_B$  — температуры плавления чистых компонентов А и В. Кривая  $T_{AE}$  соответствует составу расплава, т. е. показывает растворимость вещества А в расплаве при данной температуре. Кривая  $T_{BE}$  указывает состав расплава, находящийся в равновесии с кристаллами вещества В. Кривые  $T_{AE}$  и  $T_{BE}$  называются линиями ликвидуса.

Точка Е пересечения кривых  $T_{AE}$  и  $T_{BE}$  называется эвтектической точкой. Точка Е всегда смещена к более легкоплавкому компоненту, в пределе сливаясь с температурой его плавления (диаграмма состояния с вырожденной эвтектикой). Расплав, соответствующий этой точке, называется эвтектическим расплавом, а температура  $T_E$  — эвтектической температурой. Смесь кристаллов вещества А и В, одновременно выпадающая при температуре  $T_E$ , называется твердой эвтектикой. Она состоит из кристаллов А и В.

Каждая точка на прямой  $FG$  показывает состав системы, состоящий из расплава (точка Е) и двух твердых фаз, кристаллов А и В. Линия  $FG$  называется эвтектической прямой или линией солидус. Ниже линии солидуса жидкая фаза отсутствует. Линиями солидуса  $FG$  и ликвидуса  $T_{AE}$  и  $T_{BE}$  диаграмма делится на четыре области (рис. 9.7, а). Выше линии ликвидуса  $T_{AE}T_B$  все сплавы находятся в жидком состоянии. Остальные три области:  $T_AFE$  — расплав + кристаллы компонента А;  $T_BGE$  — расплав + кристаллы компонента В;  $AFGB$  — смесь кристаллов А и В.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного фигуративной точкой М (рис. 9.7, а). **Фигуративной точкой называется любая точка на диаграмме, характеризующая температуру и состав системы в целом.**

В точке М система однофазная (жидкость) двухвариантная ( $\Phi = 1$  и  $C = 3 - 1 = 2$ ), т. е. произвольно можно менять температуру и состав (в определенных пределах), не меняя числа фаз.

При понижении температуры до точки  $a_0$  (точнее, до температуры немного ниже точки  $a_0$ ) начинается выпадение первых кристаллов компонента А. При этом число фаз  $\Phi = 2$  и  $C = 3 - 2 = 1$ , т. е. имеем одноа-



процесса охлаждения расплава до ее полного исчезновения, называется путем кристаллизации. Путь кристаллизации при охлаждении расплава  $M$  изображен кривой  $Ma_0b_1E$ .

### 9.6.3. Диаграммы состояния системы с химическим соединением

Допустим, что компоненты  $A$  и  $B$  в жидком состоянии полностью растворимы друг в друге, а в твердом состоянии нерастворимы и образуют химическое соединение, устойчивое вплоть до точки плавления.

Два компонента  $A$  и  $B$ , взаимодействуя между собой образуют химическое соединение ( $xA + yB = A_xB_y$ ), свойства которого будут отличаться от свойств образующих его чистых компонентов.

#### 9.6.3.1. Соединение с конгруэнтной точкой плавления

Если химическое соединение  $A_xB_y$  устойчиво при всех температурах вплоть до температуры плавления, то в этом случае говорят, что соединение имеет конгруэнтную точку плавления, т. е. плавится без разложения. Типичная диаграмма состояния системы с таким соединением приведена на рис. 9.8, а. Она представляет собой сочетание двух диаграмм состояния с простой эвтектикой.  $A - A_xB_y$  и  $A_xB_y - B$ . В точке  $C$  на кривой ликвидуса имеется максимум, характер которого зависит от устойчивости химического соединения. Для малоустойчивого соединения этот максимум широкий и плоский. Если соединение устойчивое, то кривые ликвидуса в точке  $C_1$  сходятся под острым углом, образуя сингулярную (особую) точку. По обе стороны от точки  $C$  находятся эвтектики  $E_1$  и  $E_2$ , которые соединение  $A_xB_y$  образует с компонентами  $A$  и  $B$ . Ликвидусом на этой диаграмме является линия  $T_AE_1CE_2T_B$ , солидусом — эвтектические горизонталы  $F_1E_1G_1$  и  $F_2E_2G_2$ . В точке  $C$  система ведет себя как однокомпонентная и на кривой охлаждения имеется горизонтальная температурная остановка, как и в случае чистого компонента (рис. 9.8, б). Этот участок кривой будет соответствовать температуре плавления соединения  $A_xB_y$ .

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного фигуративной точкой  $M$  и отвечающего составу конгруэнтно плавящегося соединения  $A_xB_y$ . Для этого состава число независимых компонентов равно единице, поскольку система

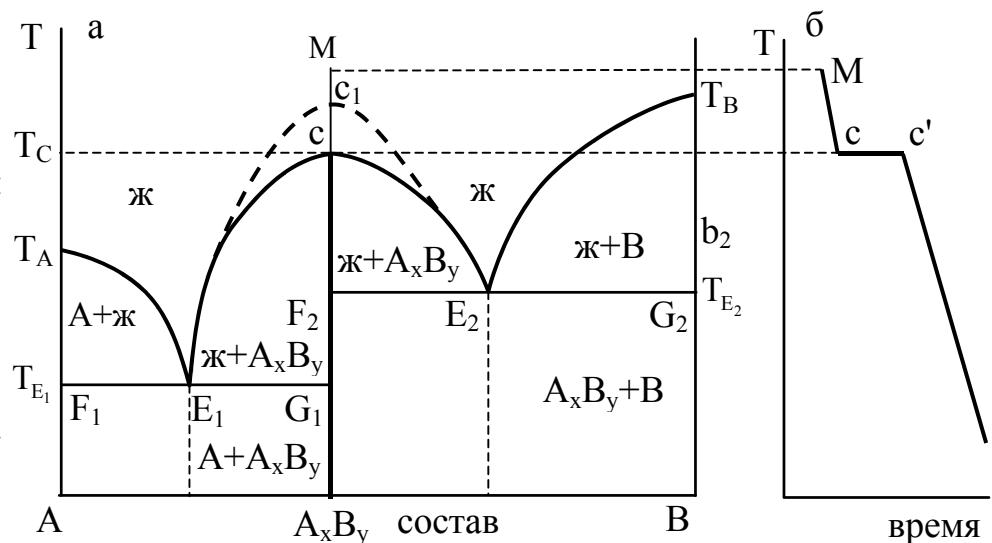


Рис. 9.8. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

может быть образована из одного соединения  $A_xB_y$ . При температуре  $T_C$  из расплава выпадают кристаллы  $A_xB_y$  ( $\Phi = 2$ ) и число степеней свободы  $C = 1 - 2 + 1 = 0$ , т. е. система безвариантна и кристаллизуется при постоянной температуре.

Химическое соединение постоянного состава — это одна фаза, одна кристаллическая решетка, в которой частицы компонентов правильно чередуются, и соотношение между компонентами в кристаллической решетке везде одно и то же.

### 9.6.3.2. Соединение с инконгруэнтной точкой плавления

Рассмотрим систему, в которой компоненты А и В в жидком состоянии полностью растворимы в друг в друге, а в твердом состоянии нерастворимы и образуют соединение, которое не может быть расплавлено без разложения. В этом случае на кривой ликвидуса максимум отсутствует и диаграмму этого типа называют диаграммой состояния со скрытым максимумом или с перитектикой. Такая диаграмма состояния представлена на рис. 9.9, а.

Линия  $T_A E C T_B$  — ликвидус, горизонтальные линии  $F E G$  и  $C D T_C$  — солидус системы. Прямая  $F E G$  является также эвтектической горизонталью и соответствует кристаллизации эвтектики, состав которой соответствует точке Е. Соединение  $A_xB_y$  устойчиво лишь до температуры  $T_C$ . Поэтому незначительное повышение температуры приводит к распаду этого соединения на кристаллы более тугоплавкого компонента В и расплав состава  $Y$  (точка С), который обогащен легкоплавким компонентом А. При охлаждении расплава состава М в точке  $a_0$ , находящейся на линии ликвидуса, начинается выпадение кристаллов компонента В.

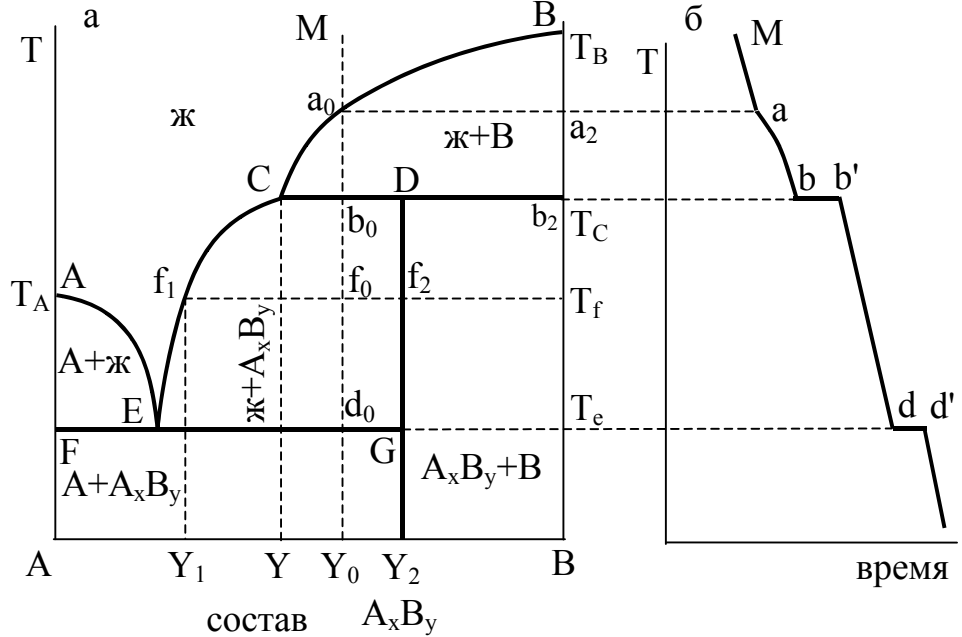
В интервале температур между  $a_0$  и  $b_0$  система двухфазная ( $\Phi = 2$ ), одновариантная:  $C = 3 - 2 = 1$ .

В точке  $b_0$  при температуре  $T_C$  выделяются первые кристаллы химического соединения  $A_xB_y$ , состав которых соответствует  $Y_2$  (точка D). В равновесии при этом находятся три фазы: расплав, кристаллы химического соединения  $A_xB_y$  и кристаллы компонента В, а число степеней свободы равно нулю:  $C = 3 - 3 = 0$ . Это указывает на постоянство температуры  $T_C$ , состав расплава  $Y$  (точка С) и состава химического соединения  $Y_2$  (точка D).

Чтобы состав расплава оставался постоянным, одновременно с кристаллизацией химического соединения  $A_xB_y$  выпавшие ранее кристаллы компонента В должны растворяться, поддерживая содержание компонента В в расплаве неизменным. Точка С называется перитектической или переходной точкой, температура  $T_C$  — перитектической температурой, а расплав — перитектическим расплавом. В перитектической точке в равновесии находятся: расплав, кристаллы химического соединения  $A_xB_y$  и кристаллы компонента В. На кривой охлаждения при температуре  $T_C$  имеется горизонтальный участок  $bb'$  (рис. 9.9, б).

В точке  $b_0$  процесс охлаждения заканчивается полным растворением

кристаллов В. Ниже точки  $b_0$  система двухфазная ( $\Phi = 2$ ), состоящая из расплава и кристаллов соединения  $A_xB_y$ , число степеней свободы  $C = 3 - 2 = 1$ . Дальнейшее понижение температуры приводит к выпадению кристаллов соединения  $A_xB_y$  и каждой температуре соответствует определённый состав расплава (кривая  $CE$ ).



В точке  $d_0$  в равновесии находятся три фазы:

Рис. 9.9. Диаграмма состояния системы с неустойчивым химическим соединением

кристаллы компонента А, кристаллы соединения  $A_xB_y$  и расплав, состав которого соответствуют точке Е. Число степеней свободы  $C = 3 - 3 = 0$ . На кривой охлаждения при температуре  $T_E$  имеется горизонтальный участок  $dd'$  (рис. 9.9, б). При дальнейшем охлаждении система полностью закристаллизована и состоит из двух фаз: кристаллов А и кристаллов  $A_xB_y$  ( $C = 3 - 2 = 1$ ).

Диаграмма состояния позволяет определить не только составы равновесных фаз, но и их количество при помощи так называемого правила рычага: **фигуративная точка, отвечающая суммарному составу системы, делит конноду, соединяющую фигуративные точки равновесных фаз, на части, обратно пропорциональные количеству этих фаз.** Фигуративной точке  $f_0$  соответствует система, содержащая  $Y_0$  % (мас.) компонента В. Эта система состоит из кристаллов соединения  $A_xB_y$  (точка  $f_2$ ) и расплава (точка  $f_1$ ), в которых содержание компонента составляет соответственно  $Y_2$  и  $Y_1$  % (мас.). Общий материальный баланс равен

$$m_0 = m_1 + m_2 \tag{9.180}$$

где  $m_0$  — масса всей системы;

$m_1$  и  $m_2$  — массы кристаллов соединения  $A_xB_y$  и расплава соответственно.

Тогда правило рычага можно записать в виде

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{f_0 f_1}{f_0 f_2} \tag{9.181}$$

Длина отрезков  $f_0 f_1$  и  $f_0 f_2$  определяются разностью  $Y_0 - Y_1$  и  $Y_2 - Y_0$ .

Решая совместно уравнения (9.180) и (9.181), находим величины  $m_1$  и  $m_2$ , если заданы  $m_0$ ,  $Y_1$  и  $Y_2$ .

#### 9.6.4. Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии

**Твердыми растворами называются однородные (гомогенные) системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов, относительное количество которых могут изменяться в широких пределах.** Различают твердые растворы внедрения и замещения. Если частицы (атомы, молекулы или ионы) одного компонента размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента, то их называют твердыми растворами внедрения. Такие растворы получают при растворении в металлах неметаллов — бора, водорода, углерода, азота. В твердых растворах замещения частицы (атомы или ионы) одного компонента замещают в узлах кристаллической решетки частицы другого компонента. В таких растворах тип решетки и число атомов сохраняются, но изменяются ее плотность и объем. Для образования твердых растворов замещения необходимо выполнение ряда условий: оба компонента А и В должны иметь одинаковый тип химической связи, близость ионных или ковалентных радиусов, одинаковый тип кристаллической решетки, сходство симметрий и размеров кристаллических ячеек. Эти условия имеют чисто качественный характер и не всегда выполняются.

Твердые растворы могут образовывать как химические соединения (например  $\text{NaCl} - \text{KCl}$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4$ ), так и простые вещества ( $\text{Cu} - \text{Au}$ ;  $\text{Ag} - \text{Pt}$ ). К твердым растворам относятся и бертоллиды, кристаллические структуры которых отличаются от кристаллических структур исходных компонентов.

Бертоллидами называют твердые фазы переменного состава, которые характеризуются максимумом (или минимумом) на линиях ликвидуса и солидуса, не отвечающим определенному химическому соединению со стехиометрическим соотношением компонентов.

##### *Типы диаграмм состояния твердых растворов.*

Рассматривая изотермы изобарного потенциала жидких и твердых растворов, Розебом теоретически вывел пять возможных типов диаграмм состояния (рис. 9.10).

На рис. 9.11 представлена диаграмма I-го типа по Розебому (рис. 9.10, I). Нижняя кривая  $T_{AC_0}T_B$  — линия солидус. Она показывает конец кристаллизации  $\alpha$ -твердых растворов. При температурах ниже этой кривой все сплавы однофазны и находятся в твердом состоянии. Верхнюю кривую  $T_{A_0}T_B$  называют линией ликвидуса. Она показывает, как изменяется температура начала кристаллизации сплавов в зависимости от их состава. Выше этой линии находится область жидких растворов.

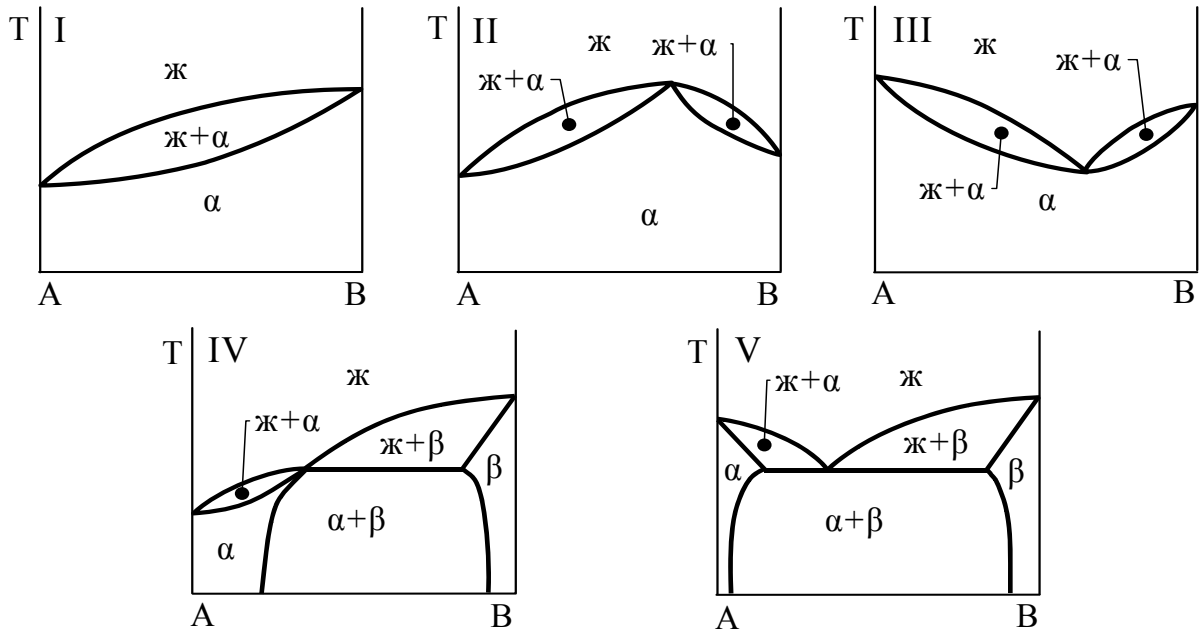


Рис. 9.10. Типы диаграмм состояния твердых растворов по Розебому: тип I - III – непрерывные твердые растворы; IV, V – ограниченные твердые растворы

Между кривыми солидуса и ликвидуса все сплавы двухфазные (в равновесии находятся жидкость и  $\alpha$ -твёрдый раствор). Интервал температур между линиями солидуса и ликвидуса называется интервалом кристаллизации. Рассмотрим охлаждение расплава обозначенного фигуративной точкой М.

При температуре  $T_A$  в точке  $a_0$  начинается кристаллизация твердого раствора и образуется двухфазная система, состоящая из расплава, состав которого соответствует  $Y_0$ , а состав твёрдого раствора определяется точкой  $a_2$  ( $Y_3$ ). В интервале температур от  $T_A$  до  $T_C$  система остаётся двухфазной ( $\Phi = 2$ ) одновариантной:  $C = 3 - 2 = 1$ . При этом каждой температуре соответствуют определённые составы жидкого и твердого растворов. Так, система состава  $Y_0$  в точке  $b_0$  состоит из двух фаз: жидкого раствора состава  $Y_1$  (точка  $b_1$ ) и твердого раствора  $\alpha$  состава  $Y_2$  (точка  $b_2$ ).

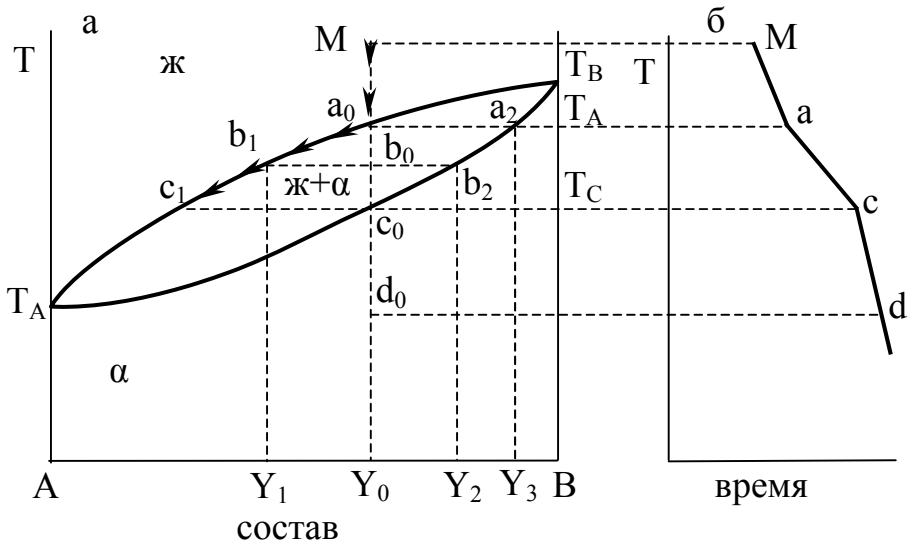


Рис. 9.11. Диаграмма состояния системы неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Так, система состава  $Y_0$  в точке  $b_0$  состоит из двух фаз: жидкого раствора состава  $Y_1$  (точка  $b_1$ ) и твердого раствора  $\alpha$  состава  $Y_2$  (точка  $b_2$ ).

В соответствии с правилом рычага (9.181) для точки  $b_0$  имеем:



$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Y_2 - Y_0}{Y_0 - Y_1}$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы расплава и  $\alpha$ -твердого раствора.

Полная кристаллизация расплава произойдет при температуре ниже  $T_C$ . Поскольку на диаграмме состояния нет точек, в которых в равновесии находились бы три фазы и число степеней свободы было бы равно нулю, поэтому на кривой охлаждения (рис. 9.11, б) нет горизонтальных участков. Путь кристаллизации описывается кривой  $Ma_0b_1c_1$ .

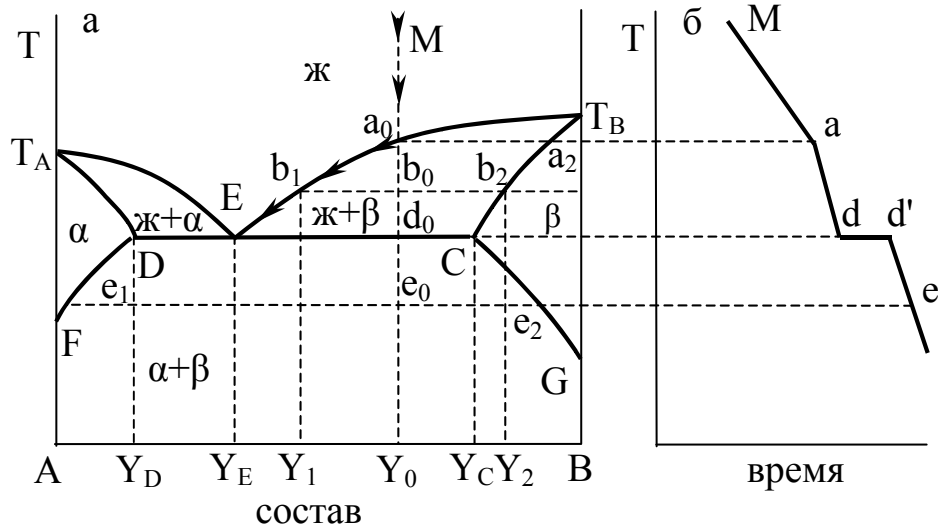
На рис. 9.10, II, III изображены диаграммы состояния с неограниченной растворимостью другого типа. В экстремальных точках состав жидкого и твердого растворов совпадают ( $\Phi = 2$ ;  $C = 0$ )

### 9.6.5. Диаграммы состояния системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Различают диаграммы состояния с ограниченной растворимостью в твердом состоянии эвтектического и перетектического типов. Системы с ограниченными твердыми растворами, устойчивыми при всех температурах, можно описать диаграммами эвтектического типа (рис. 9.12, а).

Как видно из рис. 9.12, она состоит из шести фазовых полей (Ж,  $\alpha$ +Ж, Ж+ $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$ + $\beta$ ).

Линии ликвидуса  $T_{AE}$  и  $T_{BE}$  изображают состав расплавов, находящихся в равновесии с твердыми растворами на основе компонента А (твердый раствор  $\alpha$ ) и компонента В (твердый раствор  $\beta$ ). Линии  $T_{AD}$  и  $T_{BC}$  (линии солидуса) указывают составы твердых растворов,



которые находятся в равновесии с расплавом. Область, ограниченная кривой  $T_{ADF}$ , соответствует твердому раствору  $\alpha$ , а кривая  $T_{BCG}$  — твердому раствору  $\beta$ . Кривые  $DF$  и  $CG$  указывают составы двух равновесных твердых растворов. Прямая  $DC$  есть эвтектическая горизонталь.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, который характеризуется фигуративной точкой  $M$  (рис. 9.12, а). В интервале температур от  $T_A$  до  $T_C$  система двухфазная (Ж + кристаллы твёрдого раствора  $\beta$ ) одновариантная ( $C = 3 - 2 = 1$ ). В точке  $b_0$  в равновесии находятся расплав состава  $Y_1$  (точка  $b_1$ ) и твердый раствор  $\beta$  состава  $Y_2$  (точка  $b_2$ ). При температуре  $T_E$

**Если один из твердых растворов устойчив только до определенной температуры, тогда диаграмма состояния является перитектической** и представлена на рис. 9.13, а.

Процесс, при котором ранее выпавшие кристаллы твердого раствора взаимодействуют с расплавом с образованием нового твердого раствора, называемого перитектическим. Рассмотрим процессы, протекающие в

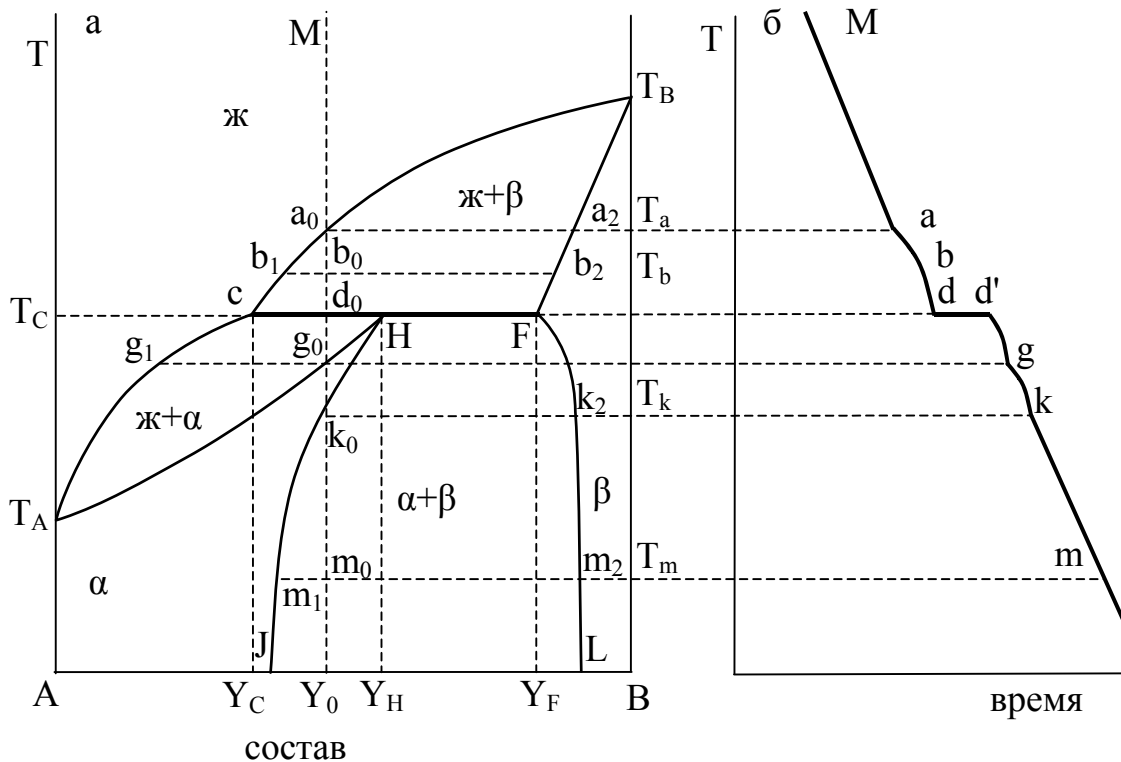


Рис. 9.13. Диаграмма состояния с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (перитектического типа)

твердых растворах этого типа.

При охлаждении расплава, обозначенного фигуративной точкой М до температуры  $T_a$  (точка  $a_0$ ) начинают выпадать кристаллы твердого раствора  $\beta$  (точка  $a_2$ ). Дальнейшее понижение температуры системы приводит к изменению состава твердого раствора по кривой  $a_2F$ , а состав расплава — по кривой  $a_0C$ . При температуре  $T_C$  (и ниже) твердый раствор  $\alpha$  состава  $Y_H$  становится устойчивым (точка Н) и из расплава начинают выпадать кристаллы этого твердого раствора. На перитектической

прямой  $SF$  в равновесии находятся три фазы и число степеней свободы равно нулю ( $\Phi = 3, C = 0$ ). Температура  $T_C$  и состав трех фаз  $Y_C, Y_H, Y_E$  должны оставаться постоянными (точки  $C, H, F$ ). Температура  $T_C$  называется перитектической. Для поддержания постоянного состава  $Y_C$  расплава в процессе кристаллизации твердого раствора  $\alpha$  (состав  $Y_H$ ) ранее выпавшие кристаллы твердого раствора  $\beta$  (состав  $Y_F$ ) должны растворяться. Процесс заканчивается полным исчезновением кристаллов твердого раствора  $\beta$ . При дальнейшем охлаждении двухфазной системы (расплав и твердый раствор  $\alpha$ ) продолжается кристаллизация твердого раствора  $\alpha$ . Состав расплава меняется по кривой  $Cg_1$ , состав твердого раствора  $\alpha$  — по кривой  $Hg_0$ . В точке  $g_0$  расплав полностью затвердевает. От точки  $g_0$  до точки  $k_0$  происходит охлаждение твердого раствора  $\alpha$  ( $\Phi = 1, C = 2$ ). В области  $JHFL$  любая фигуративная точка характеризует существование двух твердых растворов. Так, точка  $m_0$  при температуре  $T_m$  отвечает системе, состоящей из твердого раствора  $\alpha$  (точка  $m_1$ ) и твердого раствора  $\beta$  (точка  $m_2$ ). С понижением температуры состав двух равновесных твердых растворов меняется по кривым  $HJ$  и  $EL$ .

#### 9.6.6. Диаграммы состояния систем с дальтонидами и бертоллидами

В металлических системах твердые фазы переменного состава образуются не на основе чистых компонентов  $A$  и  $B$ , а на основе химических соединений, плавящихся конгруэнтно или инконгруэнтно. Существуют твердые растворы с неограниченной и ограниченной растворимостью химического соединения и компонентов системы в твердом состоянии. На практике наиболее часто встречаются твердые растворы, образованные из химических соединений с ограниченной растворимостью. В таких системах твердые растворы образуются на основе химических соединений, называемых дальтонидами. Состав дальтонидов соответствует строго стехиометрическому соотношению компонентов, подчиняющихся закону Дальтона.

На рис. 9.14 приведена диаграмма состояния для случая, когда химическое соединение  $A_mB_n$  имеет значительную область гомогенности и ограниченные области твердых растворов на основе компонентов  $A$  и  $B$ .

Пунктиром в области гомогенности  $\gamma$ -фазы показана ордината химического соединения  $A_mB_n$ , которая соответствует стехиометрическому составу. Сплавы левее ординаты в  $\gamma$ -области представляют собой твердые растворы  $\gamma$  с избытком компонента  $A$ , а расположенные правее ординаты твердые растворы  $\gamma$  с избытком компонента  $B$ . Дальтонида на диаграмме состояния соответствует рациональный максимум и сингулярная точка как на линии ликвидус, так и на линии солидус (фигуративная точка  $C$ ). Для дальтонидов характерно также наличие сингулярных точек, соответствующих соединению  $A_mB_n$  и на изотермах состав-свойство (электропроводность, твердость и др.)

Образование твердых фаз переменного состава возможно и в том случае, когда на диаграмме состояния имеется явный максимум (точка М), но он иррациональный, поскольку не отвечает никакому стехиометрическому соотношению компонентов системы (рис. 9.15). При этом сингулярная точка отсутствует на линии ликвидуса и на линии солидуса. В таких системах сингулярные точки отсутствуют и на изотермах состав-свойство. Фазы переменного состава  $\gamma$ , образующиеся в этих системах, называются бертоллидами. Представление о бертоллидах как о твердых растворах рассматриваются на основе мнимых химических соединений, т. е. соединений, состав которых находится за пределами границ однородной  $\gamma$ -фазы (соединение  $A_mB_n$  и  $A_pB_q$ ) или образованных на основе мнимых, т. е. не существующих в действительности, полиморфных модификаций. Примерами систем с образованием бертоллидов служат системы Pb – Te, Al – Fe, Pb – Na и др.

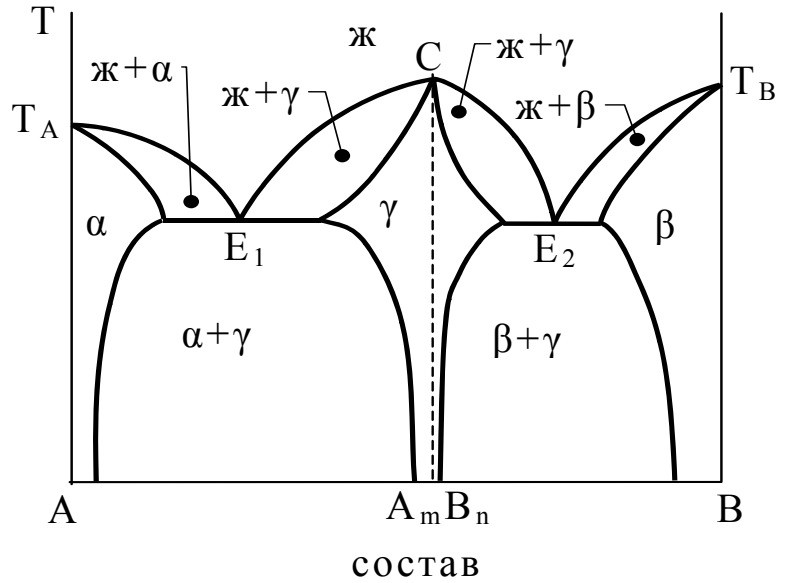


Рис. 9.14. Диаграмма состояния с образованием дальтони́дов

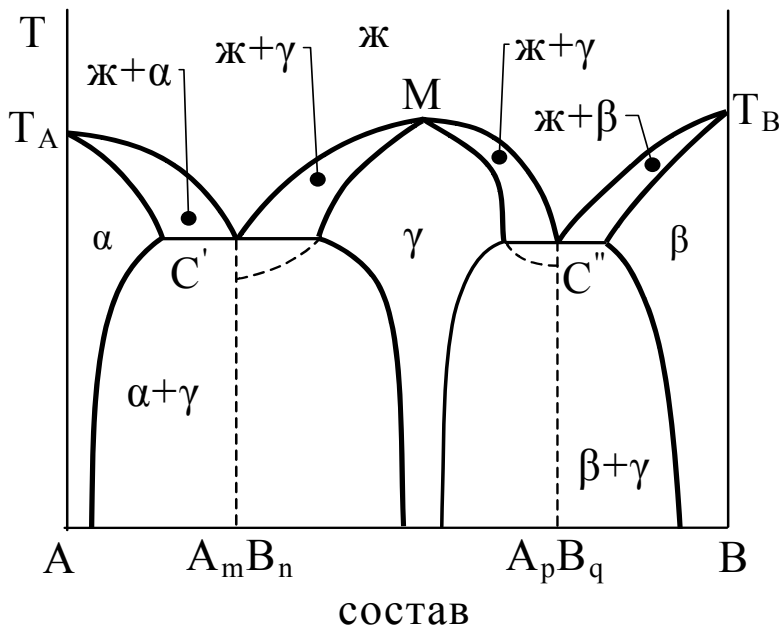


Рис. 9.15. Диаграмма состояния с образованием бертолли́дов

### 9.6.7. Диаграммы состояния полупроводниковых систем, особенности их построения

Фазовые диаграммы особенно важны в микроэлектронике, поскольку здесь используется большой набор различных материалов. В непосредственном контакте с ними находятся кремний, германий и другие полупроводники.

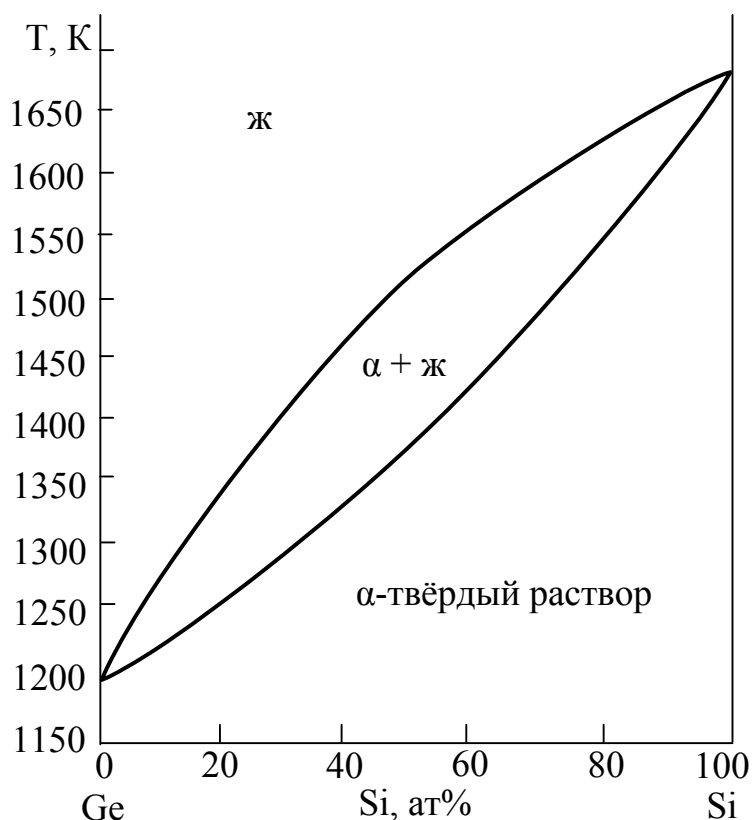
Известно, что свойства полупроводниковых соединений чрезвычайно чувствительны к наличию примесей. Эта чувствительность достигает  $10^{-6}$  –

$10^{-8}$  ат%. Поэтому при построении диаграмм состояния используются не массовые, а атомные проценты (атомная доля, выраженная в процентах).

Кроме того, при построении диаграммы приходится иметь дело не только с обычными макроучастками, дающими представление о фазовых равновесиях в системе, но и с микроучастками фазовых превращений в очень узкой области концентрации (до  $10^{-6}$  –  $10^{-8}$  ат.%). На практике часто пытаются совместить макродиаграммы с ее микроучастками. С этой целью масштаб для таких участков диаграммы сильно увеличивается по оси абсцисс (в  $10^5$  –  $10^6$  раз) и уменьшается по оси ординат. Это позволяет определить участки твердых растворов в очень узкой области концентраций, судить о их протяженности, углубить представление о термодинамических характеристиках фаз.

Наиболее типичными для полупроводниковых систем являются диаграммы с образованием твердых растворов с ограниченной и неограниченной растворимостью компонентов друг в друге. Классическим примером диаграммы состояния с неограниченными твердыми растворами является диаграмма Si – Ge, изученная впервые Штером и Клеммом в 1939 г. Равновесные твердые растворы в этой системе образуются с большим трудом. Для получения гомогенных твердых растворов образцы отжигались при температурах близких к температуре ликвидуса в течение 5 – 7 мес. Диаграмма состояния системы Si – Ge представлена на рис. 9.16.

Существование твердых растворов в данной системе доказано методом РФА, а так же исследованиями других электрофизических свойств.



Постоянная решетки образованных твердых растворов с составом меняется линейно, что также доказывает образование в системе неограниченных твердых растворов.

Известно, что в системах с неограниченной растворимостью зависимость различных свойств твердых растворов от состава изменяется нелинейно. Так, например ширина запрещенной зоны (ш.з.з.) твердых растворов круто растет при добавлении к германию до 15 ат.% Si, достигая значения 0,95 эВ (рис. 9.17), а затем изменяется более плавно с ростом концентрации кремния в твердом растворе. Таким об-

Рис. 9.16. Диаграмма состояния системы Ge – Si

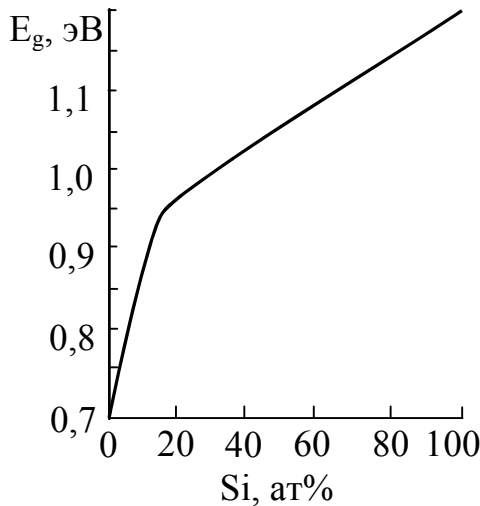


Рис. 9.17. Кривая зависимости ш.з.з. системы Ge - Si от её состава

Для систем, состоящих из Ge и Si и других элементов (III, V гр.) обычно характерны эвтектические диаграммы с ограниченной растворимостью в узких областях сплавов.

#### Система Ge - Sb.

Из обычной диаграммы (рис. 9.18, а) видно, что растворимость Sb в Ge равна нулю. Изучение электропроводности состава с очень незначительным содержанием Sb (доли ат. %) указывают на образование твердых растворов Sb в Ge ( $\beta$ -твёрдый раствор). Это можно представить крупномасштабно, увеличив масштаб по оси абсцисс и уменьшить его по оси ординат (9.18, б).

#### Система Al - Si.

Указанная система имеет аналогичную диаграмму. Эта система важна для микроэлектроники, т. к. металлизация кремниевых интегральных микросхем часто осуществляется алюминием. Растворимость алюминия в кристаллической решетке Al невелика ( $< 0,1$  ат.%), а Si в решетке Al составляет 1,59 ат.% Эвтектика соответствует 11,3 ат.% Si.

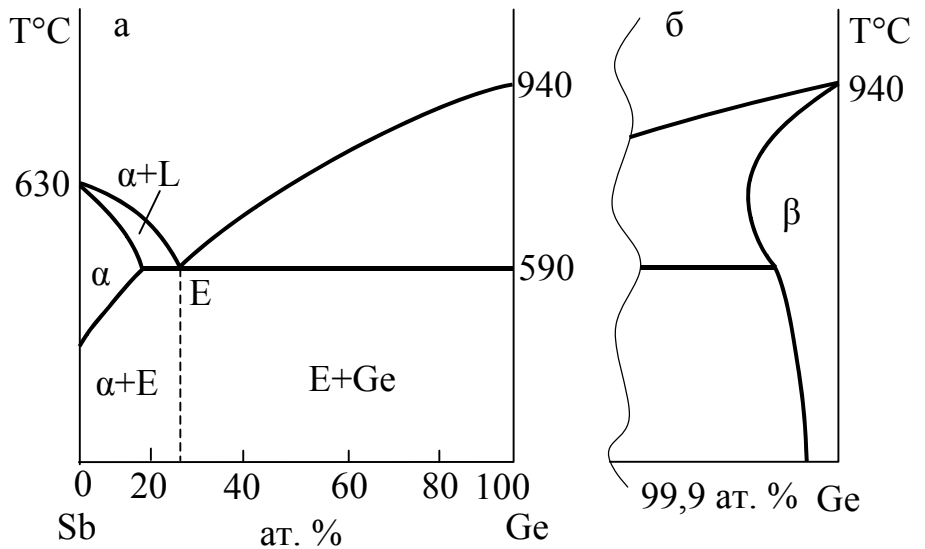


Рис. 9.18. Диаграмма состояния системы Ge - Sb

#### Система In - Ge.

Система In - Ge имеет важное значение при производстве транзисторов. На диаграмме, построенной в обычном масштабе, отсутствуют участки твердых растворов In в Ge и Ge в решетке In. Однако исследо-

вание свойств показывает наличие твердых растворов с эвтектикой при температуре  $156^{\circ}\text{C}$ , близкой к температуре плавления чистого индия ( $156,6^{\circ}\text{C}$ ).

#### Система Au – Si.

Система Au – Si важна для производства микросхем, поскольку образующаяся эвтектика характеризуется очень низкой температурой плавления ( $370^{\circ}\text{C}$ ) по сравнению с температурами плавления золота ( $1063^{\circ}\text{C}$ ) и кремния ( $1412^{\circ}\text{C}$ ). Взаимная их растворимость очень мала, чтобы можно было их изображать на обычной диаграмме. Из-за низкой температуры эвтектики оказывается выгодно устанавливать кристаллы микросхем на контактные площадки, покрытые золотом.

#### Система Pb – Sn.

Система Pb – Sn важна в электронике благодаря широкому применению оловянно–свинцовых припоев. Диаграмма состояния такой системы эвтектического типа с ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Растворимость Sn в решетке Pb составляет (19 мас.%) а Pb в решетке Sn 2.5 мас.%. Эвтектика соответствует 36 мас.% Pb и 64 мас.% Sn, температура ее —  $183^{\circ}\text{C}$ .

#### Полупроводниковые соединения.

Диаграммы с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися соединениями образуются при получении полупроводниковых соединений типа  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ ,  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ ,  $A^{\text{I}}B^{\text{V}}$  и т. д.

Соединения  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  широко используются в полупроводниковой технике. Они образуются в результате взаимодействия элементов III и V групп. Для этих соединений характерно то, что температура их плавления значительно выше температуры плавления исходных компонентов (исключение составляет система In – Sb:  $t_{\text{пл}} \text{InSb} = 536^{\circ}\text{C}$ ). Отсутствие на диаграмме сингулярных точек свидетельствует об их термической диссоциации в жидком состоянии. На рис. 9.19 в качестве примера приведена диаграмма состояния системы As – Ga.

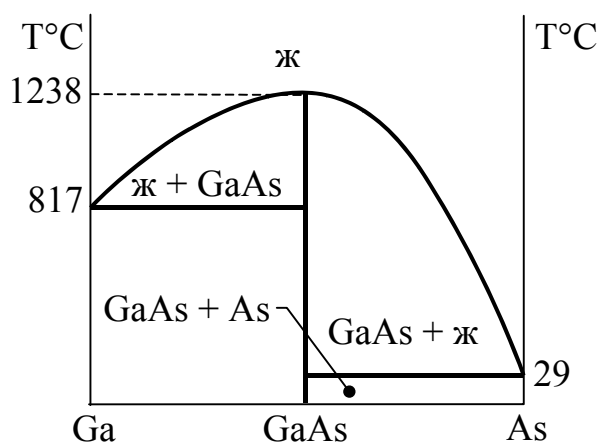


Рис. 9.19. Диаграмма состояния системы As – Ga

## 10. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

### 10.1. Агрегатное состояние вещества

Агрегатное состояние вещества — состояние одного и того же вещества в различных интервалах температур и давлений. Традиционно агрегатными считают газообразное, жидкое и твёрдое состояние, переходы между которыми сопровождаются скачкообразными изменениями свободной энергии вещества, энтропии, плотности и др. физических характеристик. В зависимости от условий (температуры и давления) одно и то же вещество может находиться, как правило, во всех агрегатных состояниях. С увеличением температуры газов при фиксированном давлении они переходят в состояние частично, а затем полностью ионизованной плазмы, которую также принято считать агрегатным состоянием. С увеличением давления (в звёздах) вещество переходит в состояние вырожденной плазмы, нейтронной жидкости и т. п. В лабораторных условиях при температурах близких к абсолютному нулю ( $T \approx 10^{-6}$  К) удалось получить также конденсат Бозе-Эйнштейна (КБЭ), который также является агрегатным состоянием. Несмотря на то, что понятие агрегатного состояния не является точно определённым, а более точным является понятие фазы, можно попытаться назвать агрегатным состояние вещества, обусловленное взаимодействиями между его частицами, а также характером движения самих частиц. Таким образом, обычно различают твёрдое, жидкое, газообразное, плазменное состояния веществ и КБЭ.

В твёрдом состоянии частицы вещества совершают тепловые колебательные движения, среднее расстояние между частицами порядка размеров самих частиц, а энергия взаимодействия между частицами значительно превышает их среднюю кинетическую энергию.

Вероятность пребывания частиц возле фиксированных равновесных положений максимальна, поэтому твёрдые тела имеют определенную форму и объем.

При повышении температуры амплитуда колебаний возрастает, а энергия взаимодействия меньше энергии тепловых колебаний частиц, которые совершают колебательные и вращательные движения, а также могут перемещаться, не разрывая плоскости связи между собой; закономерности в расположении частиц нарушаются.

В жидком состоянии вещества принимают форму сосуда, который они заполняют под воздействием силы тяжести, либо форму шара в условиях невесомости.

Дальнейшее повышение температуры сопровождается испарением жидких или возгонкой твёрдых тел. Вещество переходит в газообразное состояние, частицы расположены далеко друг от друга, а энергия их взаимодействия минимальна.

Повышение температуры до  $10^6 - 10^7$  °С разреженных газообразных систем приводит к ионизации молекул и газ переходит в специфическое



состояние с электронно-ионной проводимостью, называемое плазменным состоянием. Ионы, появившиеся в плазме в результате отрыва электронов (термической ионизации), способны к дальнейшим химическим реакциям.

Как было сказано выше, при температуре несколько миллиардных выше абсолютного нуля, т. е. при очень малой энергии частиц, учеными Э. Корнеллом, К. Виманом и В. Кеттерли в 1995 г. впервые был получен КБЭ или «квантовая жидкость» из атомов рубидия (Rb). КБЭ — это группа идентичных частиц, ведущих себя как одна частица. КБЭ обладает сверхпроводимостью и сверхтекучестью — передает электричество без сопротивления и течет без трения.

Теоретическую возможность существования такого состояния вещества допустил в 1924 г. индийский физик Ш. Бозе. На основе его вычислений А. Эйнштейн в 1925 г. выдвинул гипотезу о возможности существования нового агрегатного состояния вещества — антипода плазменному. На рис. 10.1 показано, как атомы, сначала более или менее равномерно распределённые в пространстве, со снижением температуры «конденсируются» в единый объект.

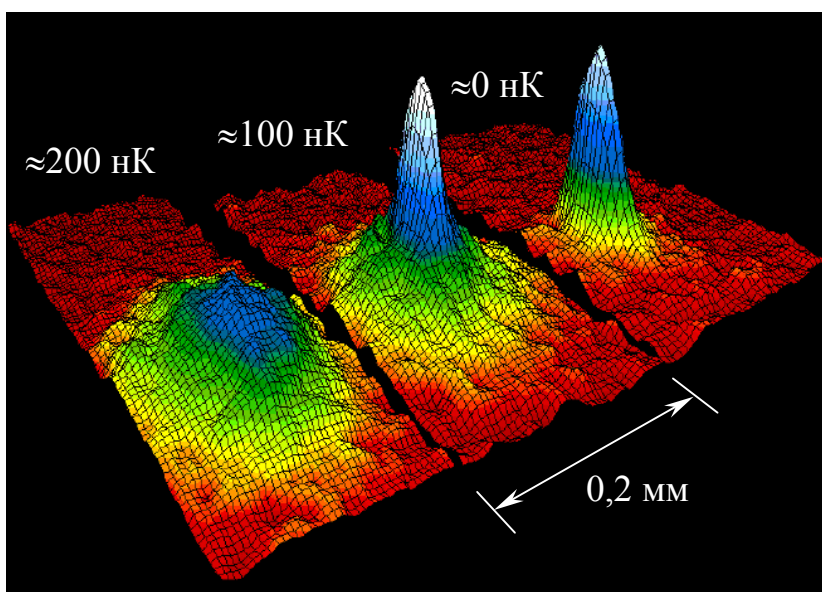


Рис. 10.1. Образование КБЭ

## 10.2. Конденсированное состояние

Жидкое и твердое состояния веществ объединяются под общим названием конденсированное.

Наиболее простым из конденсированных состояний является твёрдое агрегатное состояние. Твёрдые тела могут быть аморфные и кристаллические (истинно твердые).

В кристаллах реализуется **дальний порядок** — **упорядоченность в расположении частиц, повторяющаяся на неограниченно больших расстояниях**, естественно в пределах данного кристалла. Регулярное расположение образующих кристалл частиц (атомов, ионов, молекул) может быть наглядно представлено в виде так называемой кристаллической решетки, которая представляет собой воображаемую пространственную сетку, в узлах которой располагаются центры частиц, формирующих данный кристалл.

В аморфных телах, напоминающих структуру застывшей жидкости, сохраняется только **«ближний порядок»** — **упорядоченность в распо-**

### ложении частиц на 2 — 3 межатомных расстояния (стекло, резина, пластмассы).

По аналогии с жидким телом аморфные тела изотропны (в любых направлениях свойства одинаковы) кристаллические тела — анизотропны, т. е. величина того или иного параметра в кристаллической решетке отличается в направлении различных его осей.

Причина анизотропии кристаллов состоит в том, что кристаллы имеют строго упорядоченное строение. Если произвести сечение такого кристалла различными плоскостями перпендикулярно плоскости чертежа (рис. 10.2), то в зависимости от ориентации плоскостей, густота (плотность) расположения атомов на них будет различной, а следовательно, будут различаться и механическая прочность, электрические, тепловые, магнитные и оптические свойства.

По мере нагревания аморфных веществ тепловое движение частиц увеличивается, а вязкость снижается, свойства постепенно меняются и приближаются к свойствам жидких тел.

Характерным признаком кристаллического состояния является наличие постоянной температуры плавления или кристаллизации. Аморфные тела не имеют определённой температуры плавления. При нагревании они в достаточно широком температурном интервале постепенно размягчаются, начинают растекаться, их вязкость постепенно уменьшается, и переходят в жидкое состояние.

Аморфное состояние является неравновесным, нестабильным (метастабильным) и при определенных условиях может переходить в кристаллическое — стабильное состояние. Следует отметить особое, промежуточное состояние (мезоморфное), или жидкокристаллическое, обладающее свойствами жидкости (текучесть) и свойствами кристаллов (анизотропия).

### 10.3. Химическая связь в твердых телах

Физико-химические свойства твердых тел обусловлены характером связи в молекулах, в соответствии с чем все кристаллы делятся на ионные, ковалентные, металлические, молекулярные.

Основными параметрами этих кристаллических решеток являются: координационное число, параметры и энергия решетки.

Координационное число — это число ближайших частиц для той или иной частицы в кристалле. Решетки различных веществ различаются между собой не только по природе образующих их частиц, но и по взаимному расположению их в пространстве. Такую решетку можно охарактеризовать её элементарной ячейкой. Это наименьшая часть кристалла,

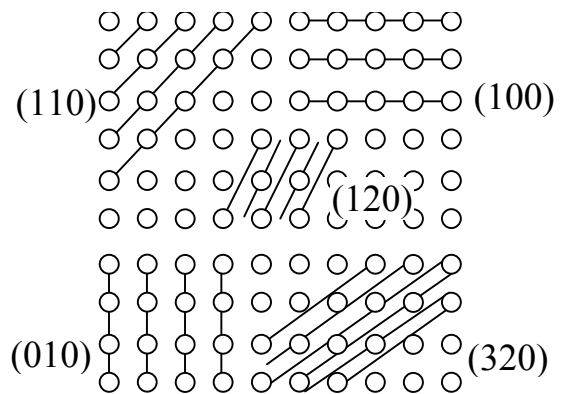


Рис. 10.2. Схема сечения кристалла различно ориентированными плоскостями

Под энергией решетки понимают ту энергию, которая выделяется при образовании кристаллов из частиц, составляющих решетку и находящихся в свободном состоянии при той же температуре.

#### Ионные кристаллы.

Кристаллические решетки этого типа состоят из чередующихся положительно и отрицательно заряженных ионов, соединенных силами электростатического притяжения, т.е. в них реализуется ионный тип связи. Основной тип кристаллических решеток ионных кристаллов — тип NaCl (рис. 10.4).

Ионные кристаллы образуются при взаимодействии атомов, имеющих большую разность ЭО.

Структурный тип NaCl имеют большинство оксидов, некоторые сложные полупроводниковые соединения. Энергия ионных кристаллов достигает больших значений (кДж/моль):  $\text{BeO}$  — 4530,  $\text{NaCl}$  — 770. Они имеют высокую прочность, хрупкость, высокие температуры плавления. Большинство ионных кристаллов — диэлектрики.

#### Ковалентные кристаллы.

Кристаллы этого типа состоят из атомов, связанных ковалентными связями, к.ч. = 4. Энергия кристаллизации достаточно велика 200 – 500 кДж/моль. Характеризуются высокой прочностью, твердостью, температурами плавления. Электропроводность может меняться от типичного диэлектрика (нитрид бора, кварц, алмаз) до полупроводников (Si, Ge и др.).

Примером кристаллической решетки с ковалентными связями служит решетка алмаза. Структурный тип алмаза представляет собой центрированный тетраэдр, который можно отнести к кубической системе (рис. 10.5). Структурный тип сфалерита или вюрцита, который характерен для полупроводниковых соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ ,  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ , аналогичен структуре алмаза. Но так как она состоит из двух различных видов атомов, то центры атомов малых кубов (элементарных ячеек) заняты атомами другого вида по сравнению с вершинами и центрами граней большого куба.

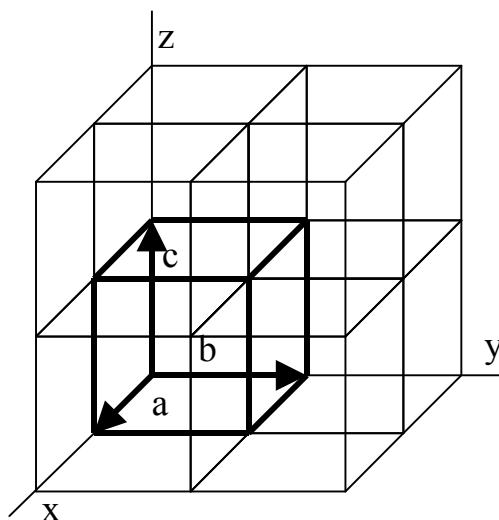


Рис. 10.3. Элементарная ячейка

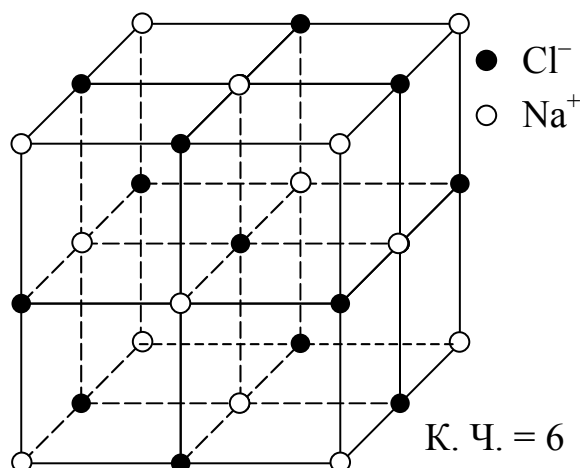


Рис. 10.4. Кристаллическая решетка NaCl

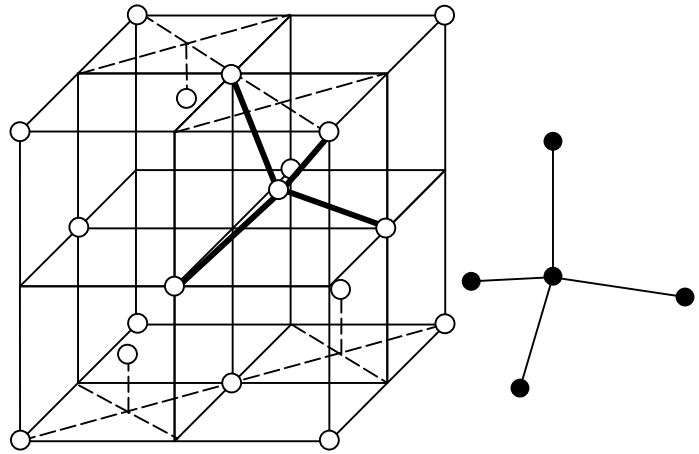


Рис. 10.5. Кристаллическая решетка алмаза

Вещества различные по химическому составу, но имеющие одинаковый структурный тип решётки, называются изоморфными, они могут совместно кристаллизовываться, образуя твердые растворы. Например: Au – Ag, Si – Ge.

#### Металлические кристаллы.

В узлах кристаллической решетки металлических кристаллов расположены ионы, в междоузлиях — свободные электроны (электронный газ). Устойчивость кристалла обеспечивается силами притяжения между положительными ионами и электронным газом (металлическая связь). Особенностью кристаллической структуры металлов являются большие координационные числа (8 – 12), свидетельствующие о большой плотности упаковки в кристаллических решетках. Энергия решётки занимает промежуточное положение между ковалентными и молекулярными кристаллами, хотя у некоторых металлических кристаллов достигает высоких значений 600 – 800 кДж/моль.

Типичные для металлов кристаллические решётки приведены на рис. 10.6:

- **Объемноцентрированная кубическая решетка (о.ц.к.)** — характеризуется к.ч. = 8, плотностью упаковки (часть пространства, занятая ионами в данном кубе) ~ 68%. В таких решетках кристаллизуются щелочные металлы, V, Nb, Ta, Mo и др.
- **Гранецентрированная кубическая решетка (г.ц.к.)** —

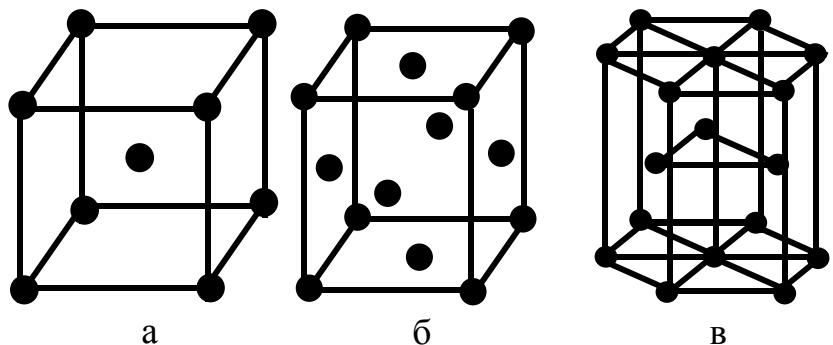


Рис. 10.6. Структурные типы кристаллических решеток металлов: а) структурный тип W (о.ц.к.); б) структурный тип Cu (г.ц.к.); в) структурный тип Mg (г.п.у.)

характеризуется к.ч. = 12, плотностью упаковки  $\sim 74\%$ . В таких решётках кристаллизуется Cu, Ni,  $\gamma$ -Fe, Pb и др. металлы.

- **Гексагональная решетка плотной упаковки (г.п.у.)** — более сложная, но по степени упаковки совпадает с гранцентрированной ( $\sim 74\%$ ) к.ч. = 12. В таких решётках кристаллизуется Mg, Be, Zn, Ti и др. металлы.

Одни и те же металлы в зависимости от температуры могут кристаллизоваться в различных структурных типах. **Полиморфизм** — существование одного и того же вещества в нескольких кристаллических модификациях, напр.:  $\alpha$ -Fe (о.ц.к.)  $\rightarrow$   $\gamma$ -Fe (г.ц.к.).

**Существование химического элемента в виде нескольких простых веществ, называется аллотропией.** Например, олово серое и белое.

#### *Молекулярные кристаллы.*

Структурными единицами в кристаллах этого типа служат молекулы, связанными друг с другом силами Ван-дер-Ваальса или силами водородной связи. Для кристаллов этого типа характерна низкая энергия решетки и связанная с этим малая механическая прочность, низкие температуры плавления и высокая летучесть. Молекулярные кристаллы не проводят электрический ток и обладают низкой теплопроводностью.

Силы Ван-дер-Ваальса можно считать ненаправленными. Поэтому для молекулярных кристаллов со сферическими или близкими к сферическим молекулами характерна структура кубическая (Ne, Ar, Kr) или гексагональная (He, N<sub>2</sub>) плотнейшей упаковки. Для молекул несферической формы наблюдается некоторое искажение плотнейшей упаковки. Наибольшие отличия от наиплотнейшей упаковки имеют молекулярные кристаллы с водородными связями, например HCl, H<sub>2</sub>O.

Существует большая группа твердых веществ, в кристаллах которых одновременно реализуются разные по типу связи. Проявление дополнительных видов связи в ковалентных кристаллах может привести к резкому изменению их основных характеристик. Ярким примером кристаллов со смешанными связями служит графит, структура которого представлена на рис. 10.7. Атомы углерода связаны друг с другом так, что они образуют слои, в пределах которых действует ковалентная связь, а между слоями — остаточная связь.

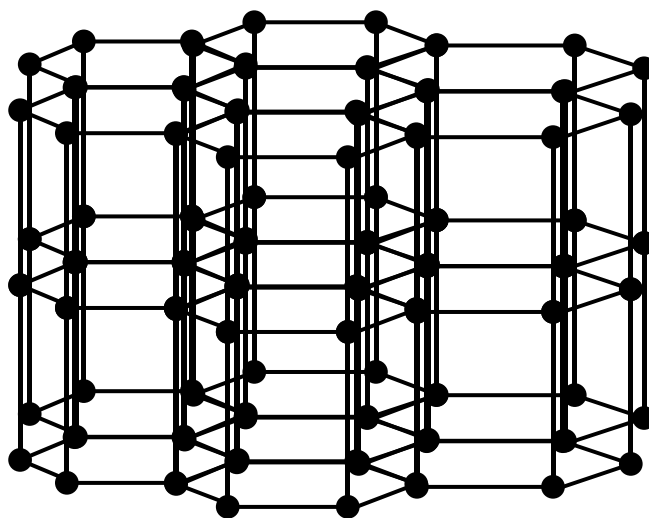


Рис. 10.7. Кристаллическая структура графита

## 11. ХИМИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 11.1. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

#### 11.1.1. Металлы и их общая характеристика

К металлам относят простые вещества, обладающие характерными металлическими свойствами:

- способность образовывать только положительные элементарные ионы или положительные центры в сложных ионах,
- низкие потенциалы ионизации или малые значения ЭО,
- способность к образованию металлической связи, обуславливающей общие физические и химические свойства металлов.

Свойствами металлов обладают большинство элементов периодической таблицы: более 80 элементов из ныне известных.

На внешнем электронном уровне у металлов содержится 1 – 3 электрона, реже четыре. В зависимости от того, на какой внешней орбитали находятся электроны, металлы классифицируются на семейства: s-, p-, d- и f-металлы. Наибольшее значение в конструкционной технике имеют p-, d-металлы, а также некоторые s-металлы второй и первой (например, Li, Mg) групп.

К наиболее распространенным в природе металлам относятся: Al, Fe, Ca, Na, K, Mg и Ti; формы содержания их в природе определяются особенностями их химических свойств. В виде простых веществ (самородков) находятся в земной коре благородные металлы: Au, семейство платиновых металлов, Ag, изредка Hg. Остальные встречаются в виде различных соединений: оксиды ( $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , CaO,  $Cu_2O$  и др.), сульфиды ( $PbS$ ,  $ZnS$ ,  $CuS$  и др.), фосфаты, силикаты, сульфаты, карбонаты и др. Распределение металлов в земной коре может быть равномерным (рассеянные Me) и неравномерным (в виде месторождений). Мировое производство металлов приближается к миллиарду тонн в год. При этом производство Cu и Cr соизмеримо с производством Al, хотя запасы первых на три порядка ниже запасов Al в земной коре. С другой стороны, разведанные запасы минералов значительно меньше суммарных запасов. Например, суммарные запасы меди в земной коре оцениваются в  $10^{15}$  тонн, в то время как разведанные на 6 порядков меньше (1 – 2 млрд. тонн). Темпы роста производства Cu, Cr, Zn, Ni, Pb, Mo, Sn, Cd, Ag, Hg и других металлов приводят к значительному истощению разведанных запасов. Для сохранения ресурсов необходимы серьезные меры:

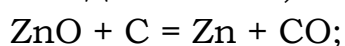
- создание принципиально новых технологий извлечения и переработки сырья с минимальными потерями;
- вторичное использование металла машин и инженерных сооружений, отслуживших срок;
- получение металлов из дна океанов, в которых содержание Ni, Cu, Co, запасы составляют ок. 30 млрд. тонн.

### 11.1.2. Основные способы получения металлов

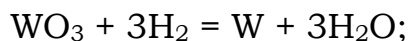
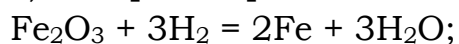
Предварительно руда обогащается путем удаления пустой породы с последующим процессом перевода металлов в соединения, из которых удобно их восстановить, т.к. металлы в соединениях находятся в окисленной форме. Восстановление осуществляют химическими или электрохимическими методами.

Химические методы заключаются в использовании сильных восстановителей:

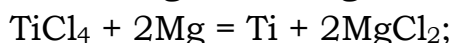
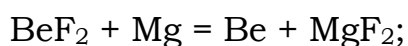
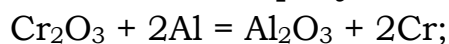
а) карботермия — восстановление Me малой и средней активности из их оксидов коксом, например:



б) водородотермия — восстановление металла водородом, например:



в) металлотермия, в частности алюмотермия, т.е. в качестве восстановителя используются Me (Al, Mg), обладающие большим химическим сродством и кислороду:



Электролизом из растворов получают металлы малой и средней активности (Ag, Cu, Cd, Zn и др.) и из расплавов — металлы высокой химической активности (Al, Mg, Ca, щелочные металлы).

Так как свойства металлов в значительной степени зависят от степени их чистоты, используются дополнительные методы очистки металлов от микропримесей: химические, электрохимические, кристаллизационные. Они позволяют получать металлы, в которых примеси не превышают  $10^{-4}$  –  $10^{-6}$  %.

В конструкционной технике широко используются металлические сплавы и композиционные материалы: композиты и керметы.

К металлическим сплавам относятся вещества, обладающие металлическими свойствами и состоящие из двух или более элементов, из которых хотя бы один является металлом. Свойства сплавов значительно отличаются от свойств металлов. Например, прочность на разрыв латуни (сплав Zn и Cu) в 3 раза выше, чем у Cu и в 6 раз по сравнению с Zn. Железо хорошо растворяется в минеральных кислотах, а его сплав с Cr и Ni (нержавеющая сталь) — устойчив в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Различают однофазные сплавы (твердые растворы), механические смеси и химические соединения (интерметаллиды).

Твердые растворы (замещения или внедрения) — это фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов образуют единую кристаллическую решетку. В зависимости от свойств этих элементов твердые растворы могут быть с полной взаимной растворимостью (не-

прерывные твердые растворы замещения — сплавляемые вещества изоморфны, т. е. имеют одинаковую кристаллическую решетку, их атомы являются электронными аналогами (расположены как правило, в одной группе и подгруппе периодической таблицы), радиусы атомов различаются не более, чем на  $\approx 12\%$ . Примерами таких твердых растворов служат сплавы: Ag – Au, Ni – Co, Cu – Ni, Mo – W и др.

При увеличении различия в свойствах исходных металлов образуются твердые растворы ограниченной растворимости или механические смеси (кристаллизация каждого из металлов в отдельности).

При значительном различии между металлами образуются химические соединения — интерметаллиды:  $MgCu_2$ ,  $MgNi_2$ ,  $Mg_2Pb$ ,  $Na_2Sn$  и др. Обычно составы интерметаллидов не соответствуют формальным правилам валентности. Свойства их существенно отличаются от свойств исходных металлов. Они характеризуются меньшими значениями электро- и теплопроводности, иногда обладают полупроводниковыми свойствами.

Композиты получают сочетанием химически разнородных компонентов. Они состоят из матрицы и добавок (порошков, волокон и др.). В качестве матрицы могут быть: металлы, керамика, стекло, полимеры. Если матрицы — металл, то добавками являются металлические нитевидные кристаллы, неорганические волокна и порошки ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , атомосиликаты и др.) Если матрица — керамика, а добавки — металлы, то композиты называются керметами. Например керметы на основе  $Al_2O_3$  с добавками Mo, W, Ta;  $Cr_2O_3$  с W; MgO с Ni,  $ZrO_2$  с Mo и др. Получают их либо методом порошковой металлургии, либо пропитки расплавленным металлом, либо химическим и электрохимическим осаждением.

Композиты обладают высокой прочностью, твердостью, износостойкостью, коррозионной и химической устойчивостью.

### 11.1.3. Особенности химической связи и структуры металлов.

#### Общие физические свойства

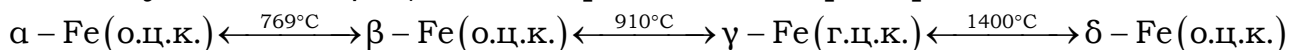
Особенностью металлов является их способность к образованию металлической связи — связи большого числа атомов посредством небольшого числа электронов. Ввиду ненасыщаемости и ненаправленности металлической связи координационные числа (число связей, образуемых данным атомом, принятым за центральный, с соседними) у металлических кристаллов высокие, равные 8 и 12. Ввиду этого, небольшому числу валентных электронов (1 – 3), приходится мигрировать от одного атома к другому, осуществляя металлическую связь. Таким образом, металл можно представить в виде ионного остова и «электронного газа».

Основные структурные типы металлических кристаллов: объемно-центрированная кубическая (о.ц.к.) с к.ч. = 8; гранецентрированная кубическая (г.ц.к.) с к.ч. = 12, а также гексагональная плотная упаковка (г.п.у.) с к.ч. = 12. (рис. 10.6).



Явления кристаллизации различных по природе металлов в одинаковом типе кристаллической решетки, называется явление изоморфизма, например, щелочные металлы, W, Mo, V, Ti и др. — о.ц.к.; Au, Ag, Cu, Ni, и др. — г.ц.к.; Mg, Cd, Zn, Ti, Be и др. — г.п.у.

Явление кристаллизации одного и того же металла в различных кристаллических структурах (в зависимости от температуры) называется полиморфизмом, а различные структуры — кристаллическими полиморфными (аллотропическими) модификациями, обозначаемые греческими буквами:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -модификации. Например:



Особенности химической связи и структуры обуславливают общие физические свойства: высокие тепло- и электропроводность, пластичность, ковкость, металлический блеск. Максимальную электропроводность имеют: Ag, Cu, Au, Al. В зависимости от плотности металлы делятся на легкие ( $\rho \leq 5 \text{ г/см}^3$ ), минимальная плотность у Li ( $\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$ ); тяжелые металлы ( $\rho > 5 \text{ г/см}^3$ ), наибольшая плотность у осмия Os ( $\rho = 22 \text{ г/см}^3$ ).

В зависимости от температуры плавления металлы делятся на легкоплавкие ( $t_{\text{пл}} < 1000^\circ\text{C}$ ), минимальная температура плавления у Hg ( $-33,6^\circ\text{C}$ ); тугоплавкие ( $t_{\text{пл}} > 1500^\circ\text{C}$ ), максимальная — у вольфрама ( $3380^\circ\text{C}$ ).

#### 11.1.4. Общие химические свойства металлов

Химические свойства металлов обусловлены низкими ионизационными потенциалами атомов, типом кристаллической структуры металлических кристаллов и ее прочностью, природой окислителей. При взаимодействии металлов с водными растворами окислителей (кислот, щелочей) химическая активность металлов определяется алгебраической суммой трех энергий:  $\Delta H_{\text{ион.}} > 0$ ;  $\Delta H_{\text{р.р.}} > 0$ ;  $\Delta H_{\text{гидр.}} < 0$ , т. е. энергиями ионизации, разрушения решетки и гидратации. Численно химическая активность металлов в водных растворах определяется величиной электродного потенциала ( $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ , В). Чем меньше значение  $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ , тем активнее металл (см. электрохимический ряд активностей или ряд напряжений металлов).

*Отношение Me к простым окислителям:  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.*

Все металлы окисляются фтором ( $\text{F}_2$ ) и могут окисляться  $\text{Cl}_2$ . Большинство металлов (кроме Pt и Au) окисляются кислородом при обычных условиях или при нагревании. Однако многие из них при окислении  $\text{O}_2$  пассивируются, покрываясь защитными пленками ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BeO}$  и др.)

s-Me (щелочные и щелочноземельные) активно окисляются  $\text{O}_2$  с образованием основных оксидов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$  и др.), хорошо растворимых в воде с образованием щелочей (исключение  $\text{BeO}$  — амфотерный оксид,  $\text{MgO}$  — основной оксид, мало растворимый в воде).

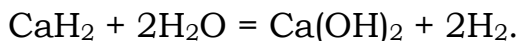
p-Me (Al, In, Ga, Sn, Pb, Bi) взаимодействуют с  $\text{O}_2$  с образованием амфотерных оксидов, нерастворимых в воде, но растворимых в растворах

кислот и оснований. Если Al, являясь очень активным металлом, окисляется O<sub>2</sub> при комнатной температуре, то Sn и Pb только при нагревании.

d-Ме (переходные металлы), у которых заполняется предвнешняя d-орбиталь, окисляются O<sub>2</sub> с образованием основных, амфотерных и кислотных оксидов, что обусловлено переменной степенью окисления их атомов в соединениях. Основные оксиды (с минимальной степенью окисления) растворимы в кислотах; амфотерные (с промежуточной степенью окисления) — в кислотах и щелочах; кислотные (с высшей степенью окисления) в щелочах. Кроме того, атомы d-Ме и их ионы ввиду большого числа вакантных s-, p- и d- орбиталей, проявляют склонность к комплексообразованию ([Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> и др.).

Взаимодействие Ме с H<sub>2</sub> приводит к образованию гидридов, в которых атомы H находятся в степени окисления -1.

s-Ме взаимодействуют с H<sub>2</sub> при 350 – 400°C с образованием солеобразных гидридов (ионный характер связи), которые устойчивы по отношению к O<sub>2</sub>, но легко взаимодействуют с H<sub>2</sub>O, с выделением H<sub>2</sub>, например:



p-Ме образуют гидриды полимерного характера (AlH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>.

d-Ме образуют гидриды металлообразные или гидриды внедрения, т.е. водород находится в них в виде атомов H. Образуются на холоду, но чаще при нагревании. У гидридов d-Ме имеет место электронная проводимость, а у гидридов V, Nb, Ta — сверхпроводимость.

При высоких температурах Ме взаимодействуют с N<sub>2</sub>, C, B, Si, образуя весьма интересный класс конструкционных материалов (d-Ме): нитриды, карбиды, бориды, силициды. Они представляют собой металлоподобные вещества с высокой твердостью, износоустойчивостью, жаропрочностью, химической и термической устойчивостью. Нитриды Ti, V, Zr, Hf применяются в качестве защитных пленок (азотирования), для изготовления двигателей, лопаток газовых турбин. Бориды, карбиды, нитриды Zr, Cr, Mo, Ti, Hf и др. используются как абразивы, огнеупоры, материалы режущих инструментов, жаростойкие и огнеупорные сплавы (самый тугоплавкий сплав 20HfC 80TaC, t<sub>пл</sub> = 4000°C.)

#### *Отношение металлов к сложным окислителям.*

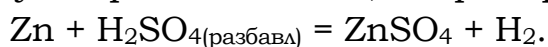
Характер взаимодействия металлов со сложными окислителями зависит от активности металла и природы окислителя.

а) Взаимодействие металлов с H<sub>2</sub>O. Окислителем в воде являются ионы H<sup>+</sup>, поэтому в воде окисляются только металлы, стоящие в ряду напряжений до H<sub>2</sub>. Все s-Ме (за исключением Be и Mg) бурно реагируют с водой (опасно) с выделением H<sub>2</sub>. Реакционная способность возрастает с увеличением порядкового номера в группе.

p- и d-Ме практически с водой не взаимодействуют вследствие образования труднорастворимых амфотерных гидроксидов. (Al(OH)<sub>3</sub>, Sn(OH)<sub>2</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub> и др.). Медь, серебро и семейство Pt с водой не

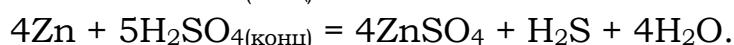
взаимодействуют, т.к. расположены в ряду напряжений после водорода.

б) Взаимодействие с  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (разбавл.). Так как окислителем является  $\text{H}^+$ , то с ними взаимодействуют только активные металлы, стоящие в ряду напряжений до  $\text{H}_2$ , например

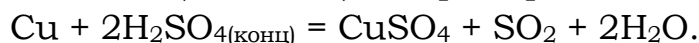


в) Взаимодействие с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц),  $\text{HNO}_3$ (разбавл) и  $\text{HNO}_3$ (конц).

Окислителями являются ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ . Характер взаимодействия зависит от активности  $\text{Me}$  и концентрации кислоты. Чем активнее металлы, тем глубже восстанавливается  $\text{S}^{+6}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). s-Me (щелочные и щелочноземельные) и некоторые d-Me ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}$  и др.) восстанавливают  $\text{SO}_4^{2-}$  до  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{S}^{+6} \rightarrow \text{S}^{2-}$ ), например:

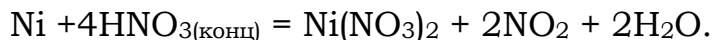


Малоактивные металлы ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  и др.) восстанавливают  $\text{SO}_4^{2-}$  до  $\text{SO}_2$  ( $\text{S}^{+6} \rightarrow \text{S}^{+4}$ ), например:

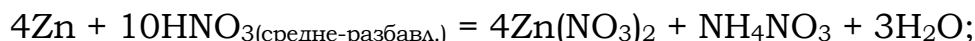


Такие металлы как  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$  пассивируются в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц) и  $\text{HNO}_3$ (конц), покрываясь защитными оксидными пленками. Большинство металлов, за исключением благородных и пассивирующихся, взаимодействуют с  $\text{HNO}_3$ (конц), восстанавливая  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NO}_2$  ( $\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^{+4}$ ).

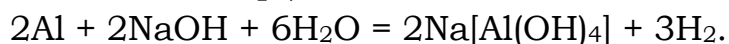
Например:



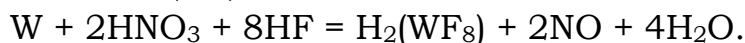
С разбавленной  $\text{HNO}_3$  характер взаимодействия металлов зависит, как от активности  $\text{Me}$ , так и от степени разбавления кислоты. Металлы повышенной химической активности восстанавливают  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^{-3}$ ), малоактивные до  $\text{NO}$ , например:



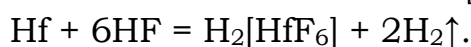
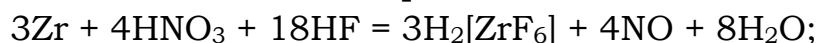
г) Взаимодействие металлов с растворами щелочей. Окислителем являются ионы  $\text{H}^+$  из воды. Взаимодействуют только амфотерные металлы ( $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Cr}$  и др.)



Тугоплавкие d-Me ( $\text{W}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Mo}$  и др.) растворяются в горячей смеси плавиковой ( $\text{HF}$ ) и азотной кислот:



Цирконий ( $\text{Zr}$ ) и гафний ( $\text{Hf}$ ) растворяются в смеси плавиковой  $\text{HF}$  и азотной  $\text{HNO}_3$  кислот и горячей  $\text{HF}$ :



Золото ( $\text{Au}$ ), платина ( $\text{Pt}$ ), палладий ( $\text{Pd}$ ) также растворяются в царской водке:



### 11.1.5. Применение металлов и сплавов в конструкционной технике

Применение s-Ме ограничено их высокой активностью. Литий применяется в термоядерных реакторах для получения трития ( ${}^3_1\text{H}$ ). Легирующая добавка Li к алюминиевым сплавам улучшает их прочность и коррозионную стойкость, а к технической меди — электрическую проводимость. Устойчивость Li в неводных электролитах позволяет создавать химические источники тока (ХИТ) с литиевым анодом, удельная энергия которых особенно при  $t < 0^\circ\text{C}$  в 4 – 10 раз выше удельной энергии традиционных ХИТ (из-за малой мольной массы Li) Рубидий и цезий легко теряют электроны, поэтому служат материалами фотоэлементов. Бериллий применяется в атомной энергетике как замедлитель нейтронов, вводится в сплавы для повышения их прочности, упругости, твердости, коррозионной стойкости (бериллиевые бронзы — Cu – Be с 2,5% Be). Магний образует сплавы: с Al и Zn, магнилий (с Al), МА8 (с Mn и Ce), которые используются в ракетной и авиационной технике. Используются в качестве протекторов при защите от коррозии.

Среди p-Ме наибольшее применение находит Al и его соединения, в частности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вследствие высокой прочности, пластичности, электрической проводимости, коррозионной устойчивости и нетоксичности Al находит широкое применение в качестве электрических проводов и материалов для конденсаторов, сплавы Al — дюралюминий (Al — 85 – 90%, Si — 10 – 14%, Na — 0.1%) — применяются как конструкционные материалы в автомобильной, авиационной, космической и др. отраслях промышленности,  $\alpha$ -корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) обладает высокой твердостью используется как абразивный инструмент,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с примесью Cr (III) — рубин или Fe (III) и Ti (IV) — сапфиры используются в квантовых генераторах и являются драгоценными камнями. Олово (Sn) используется для лужения жести в консервной промышленности, его соединения не токсичны, входит в состав сплавов с медью (бронзы), с медью и цинком (латуни) и др. Основная доля свинца (Pb) идет на изготовление аккумуляторов и оболочек кабелей а также для защиты от излучений.

Наиболее широкое применение в конструкционной технике находят d-Ме, их соединения и сплавы. Многие из них (Ti, V, Cr, Mn, Zr, W, Mo и др.) используются как легирующие добавки для улучшения сталей (коррозионная стойкость, твердость и ударная вязкость, пластичность, жаропрочность и т. д.). Титан (Ti) и его сплавы применяются в авиастроении, судостроении, космической технике, медицине. В атомных реакторах используется Zr (материал, отражающий нейтроны), гафний (Hf) как поглотитель нейтронов. Вольфрам (W), молибден (Mo), рений (Re) используются для изготовления катодов электровакуумных приборов и нитей накаливания термодар и в плазмотронах. Вольфрам (W) служит основой сверхтвердых сплавов. Железо (Fe) в виде чугуна (сплав Fe с C) и стали — основной конструкционный материал в машиностроении и других отраслях промышленности. Сплавы никеля (Ni): нихром (60% Ni, ост. Cr, Fe

и др.), алюмель (сплав Ni с Al, Mn, Co, Si) — жаропрочные; монель (65% Ni, остальное — Cu и др.) — химически стойкий; пермаллой (78,5% Ni, 21,5% Fe) — магнитные; инвар (сплав Ni 36% с Fe и др. компонентами) не расширяется до 100°C. Платиновые металлы широко используются в качестве катализаторов, анодов электролизеров, контактов электротехнического и радиотехнического оборудования. Сплавы Pt с Rh или Ir применяются в термопарах. Из меди изготавливают кабели, провода, токопроводящие части электрических аппаратов. Из сплавов меди производят теплообменники, при производстве электротехнических приборов используют такие сплавы как константан, манганин. Серебро и золото применяются для изготовления контактов, монет. Все эти металлы используются для гальванопокрытий: проводящих, специальных, декоративных.

## 11.2. ХИМИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

### 11.2.1. Элементарные и сложные полупроводники. Особенности химической связи и структуры

Полупроводники — это простые и сложные вещества с удельным объемным сопротивлением ( $\rho$ ) от  $10^{-3}$  до  $10^{10}$  Ом·см. Отличительной особенностью полупроводников является увеличение проводимости с температурой, что обусловлено особенностями кристаллического строения и характером химической связи. При комнатных температурах полупроводники не проводят электрический ток. При освещении, нагревании, облучении происходит возбуждение  $\sigma$ -связей с освобождением электронов. Если энергия возбуждения больше ш.з.з. ( $E_g$ ), то  $e$  перебрасываются через запрещенную зону (з.з.) в зону проводимости (з.п.) и электрический ток переносится как электронами в з.п., так и дырками ( $p$ ) в валентной зоне (в.з.). Так возникает собственная проводимость. Изменить концентрацию носителей заряда ( $n$  и  $p$ ) можно введением донорных ( $n$ -тип проводимости) и акцепторных примесей ( $p$ -тип проводимости).

К элементарным полупроводникам относятся  $p$ -элементы: III группы — B; IV группы — C, Si, Ge,  $\alpha$ -Sn; V группы — P (чёрный), As, Sb; VI группы — S, Se, Te; VII группы — I<sub>2</sub>.

Особенностью элементарных полупроводников является наличие неполярной ковалентной связи в их кристаллах. При этом структура элементарных полупроводников подчиняется правилу Юм-Розери (октетное правило):

$$K.Ч. = 8 - n,$$

где К.Ч. — координационное число, т. е. число атомов, с которыми связан химическими связями данный атом, принятый за центральный,  
 $n$  — номер группы элемента.

Например, для элементарных аолупроводников IV группы ( $n = 4$ ) Si, Ge,  $\alpha$ -Sn — К.Ч. = 4, форма координационного многогранника — тетра-

эдр; для полупроводников V группы ( $n = 5$ ) P, As, Sb — К.Ч. = 3, пространственная структура — правильный треугольник и т. д.

Сущность октетного правила Юм-Розери состоит в том, что при образовании кристаллов каждый атом стремится завершить свою восьмизлектронную конфигурацию. Это ведёт к образованию полностью заполненных  $s$ - и  $p$ - орбиталей. Вследствие образования ковалентной связи и совместного обладания электронами связи, атом не может получить больше  $\bar{e}$ , чем число его не спаренных  $\bar{e}$ . Отсюда, полные «октеты», т. е. заполненные  $s$ - и  $p$ - оболочки могут существовать только у элементов IV — VII групп периодической таблицы (В — исключение из правила) — рис. 11.1.

Из элементарных наибольшее практическое применение находят полупроводники IV группы, в частности, Si. Полупроводники V и VI групп используются в большей степени для получения сложных полупроводниковых соединений: двойных (бинарных), тройных и более сложных, а также их твёрдых растворов. В зависимости от природы элементов, образующих сложные полупроводники; их состав выражают общими формулами:

**$A^{II}B^{VI}$  (II – VI)**, где  $A^{II}$  (II) — Zn, Cd, Hg (элементы побочной подгруппы II группы периодической таблицы).  $B^{VI}$  (VI) —  $p$ -элементы VI группы, **халькогены** (S, Se, Te). Эти соединения (ZnS, PbS, CdSe, HgS и др.) получили название халькогенидов или сульфиды, селениды, теллуриды.

**$A^{III}B^V$  (III-V)**, где  $A^{III}$  (III) —  $p$ -элементы III группы — Al, In, Ga;  $B^V$  (V) —  $p$ -элементы V группы (P, As, Sb): фосфиды, арсениды, антимониды алюминия, индия, галлия (InSb, AlP, GaP и др.).

**$A_2^{III}B_3^{VI}$  (III<sub>2</sub> – VI<sub>3</sub>)**, где  $A^{III}$  (III) — Al, In, Ga;  $B^{VI}$  (VI) — S, Se, Te.

Например,  $Al_2S_3$ ,  $In_2Te_3$ ,  $Ga_2Se_3$  и др.

**$A^{II}B^V$  (II – V)**, где  $A^{II}$  (II) — Zn, Cd;  $B^V$  (V) — Sb,

Например, CdSb, InSb.

**$A_2^{II}B^{IV}$  (II<sub>2</sub> – IV)**, где  $A^{II}$  (II) — Mg;  $B^{IV}$  (IV) — Si, Ge,

Например,  $Mg_2Ge$ ,  $Mg_2Si$ .

**$A^I B^{III} C_2^{VI}$  (I – III – VI<sub>2</sub>)**, где  $A^I$  (I) — Cu, Ag;  $B^{III}$  (III) — Al, In, Ga;  $C^{VI}$  (VI) — S, Se, Te,

Например,  $AgInS_2$ ,  $CuGaTe_2$ ,  $CuInSe_2$ ,  $AgGaSe_2$  и др.

**$A^{II} B^{IV} C_2^V$  (II – IV – V<sub>2</sub>)**, где  $A^{II}$  (II) — Mg, Zn, Cd;  $B^{IV}$  (IV) — Si, Ge;  $C^V$  (V) — P, As.

Например,  $MgGeP_2$ ,  $ZnGeP_2$  и др.

К сложным полупроводникам также относятся оксиды некоторых металлов, например,  $Cu_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Mn_3O_4$  и др.; интерметаллиды, например,  $K_3Sb$ ,  $Mg_2Sn$ ,  $Na_2Sn$  и др.

Основные критерии полупроводимости сложных соединений:

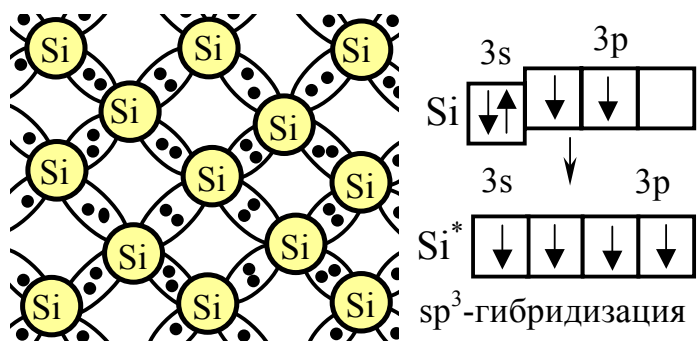


Рис. 11.1. Схема образования химических связей в решетке кремния

- в состав соединения должен входить р-элемент IV – VI групп;
- разность относительных электроотрицательностей ( $\Delta\chi$  или  $\Delta x$ ) не должна быть больше 1,0 ( $\Delta x \leq 1,0$ ), для оксидных полупроводников не больше 2,0 ( $\Delta x \leq 2,0$ ); Иначе, доля ионности связи не должна превышать 25%;
- должно выполняться правило Мозера-Пирсона;

$$n_e/n_a + v = 8,$$

где  $n_e$  — общее число валентных электронов;

$n_a$  — число атомов р-элементов IV – VI групп в соединении;

$v$  — число химических связей между атомами только р-элементов IV – VI групп.

Рассмотрим полупроводниковое соединение InSb (антимонид индия), (рис. 11.2).

При образовании связей атом In находится в возбужденном состоянии, имея одну свободную р-орбиталь. Атом Sb в нормальном состоянии имеет валентную двухэлектронную s-орбиталь и наполовину заполненные (по

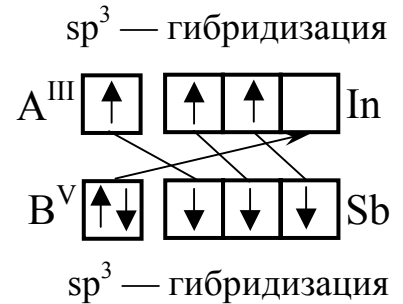
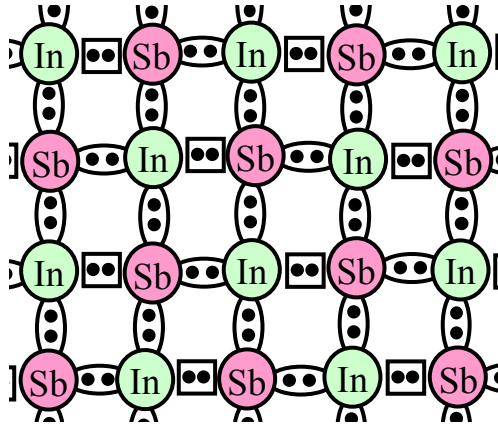


Рис. 11.2. Схема образования химических связей в InSb

по одному электрону) р-орбитали. Все орбитали, как In, так и Sb находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и образуют между собой четыре химических связи (ковалентные полярные), направленные к вершинам тетраэдра, причем одна связь, имеет донорно-акцепторное происхождение. Таким образом, в структуре InSb атомы Sb между собой не связаны, т.е.  $v = 0$ ;  $n_e = 3 + 5 = 8$ ;  $n_a = 1$ ; отсюда

$$\frac{n_e}{n_a} + v = \frac{8}{1} + 0 = 8 \quad \text{— правило Мозера-Пирсона выполняется.}$$

В соединении CdSb также четыре связи, при этом одна химическая связь между атомами Sb (рис. 11.3), и тогда  $\frac{n_e}{n_a} + v = \frac{7}{1} + 1 = 8$ .

Элементарные полупроводники IV группы (Si, Ge,  $\alpha$ -Sn) кристаллизуются в кубической решетке алмаза, элементарная ячейка — гранецентрированный куб (г.ц.к), в четырех из восьми малых кубов (октантов) которого расположены атомы, связанные с другими атомами четырьмя связями, направленными к вершинам тетраэдра (рис. 10.5).

Большинство сложных полупроводниковых соединений (A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>,

$A^{\text{IV}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ ,  $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$  и др.) также имеют кубическую алмазоподобную структуру сфалерита (цинковой обманки  $ZnS$ ) или гексагональную структуру вюрцита ( $ZnS$  гексагональной модификации).

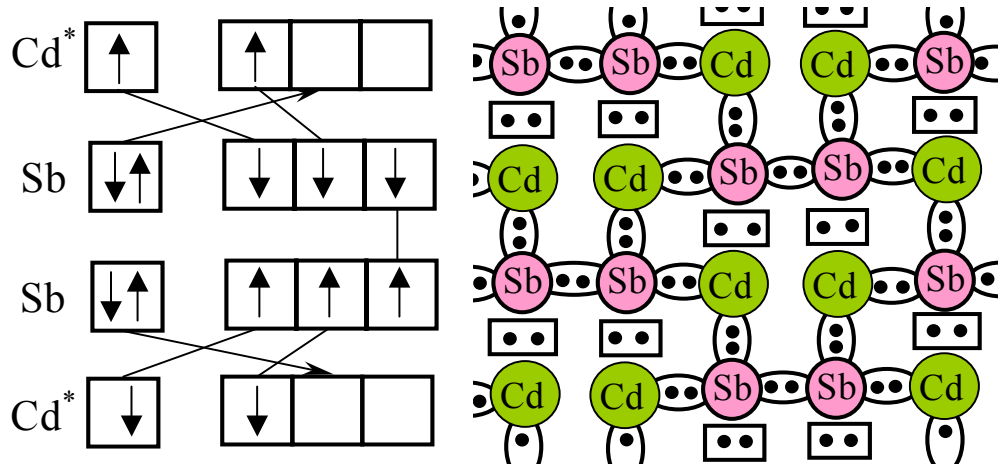


Рис. 11.3. Схема образования химических связей в CdSb

### 11.2.2. Физические и химические свойства элементарных полупроводников

Бор (В) — единственный полупроводник III группы и является перспективным полупроводниковым материалом с точки зрения ш.з.з.:  $E_g = 1,45$  эВ. Однако его свойства мало изучены ввиду высокой температуры синтеза ( $t_{\text{пл}} = 2175^\circ\text{C}$ ).

В технике применение находят соединения бора: нитрид бора BN гексагональный, его строение аналогично графиту («белый графит»), обладает высокой огнеупорностью ( $t_{\text{пл}}=3000^\circ\text{C}$ ), химически инертен даже при высоких температурах; кубический BN — алмазоподобный, называется боразоном или эльбором. По химической инертности и твердости не уступает алмазу, но в отличие от алмаза эти ценные качества сохраняет до  $2000^\circ\text{C}$ . BN кубический — диэлектрик.

Карбид бора  $(B_4C)_n$  имеет полимерную структуру — химически и термически очень стойкий, твердый, обладает термоЭДС.

Углерод С встречается в виде четырех аллотропных модификаций: алмаз, графит, карбин и фуллерен  $C_{60}$ , отвечающих трем типам гибридизации орбиталей —  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$ .

При  $sp^3$  — гибридизации орбиталей образуется кубическая модификация алмаз — бесцветные, прозрачные, сильно преломляющие кристаллы, тверже всех найденных в природе веществ, но очень хрупок. Ш.з.з  $E_g = 5,7$ эВ — диэлектрик, плотность  $\rho = 3,5$ г/см<sup>3</sup>. Химически инертен. Алмаз термодинамически стабилен только при высоких давлениях ( $P > 1000$ МПа) и температурах  $t > 3650^\circ\text{C}$ . В отсутствие катализатора искусственные алмазы получают из графита при  $5000^\circ\text{C}$  и давлении 2100 Мпа (действие ударной волны на графит) или при  $3000^\circ\text{C}$  и давлении 12500 МПа ( $12 \cdot 10^6$  атм). Однако переход графит → алмаз кинетически заторможен. Поэтому синтез ведется на катализаторах (Fe, Pt, Ni). Алмазы образуются на поверхности раздела между графитом и расплавленным металлом. Для извлечения алмазов охлажденную массу дробят и обрабатывают смесью кислот, в которой алмазы не растворяются.

При  $sp^2$ -гибридизации образуется модификация графит — гексаго-



нальная структура, образованная из плоских шестиугольников, расположенных отдельными слоями, связь между которыми осуществляется вандерваальсовыми силами. Имеет меньшую плотность ( $\rho = 2,5 \text{ г/см}^3$ ). Делокализованные  $\pi$ -связи обуславливают высокую электропроводность графита. Это устойчивая при нормальных условиях модификация углерода. Имеет серо — черный цвет и металлический блеск, очень мягок, хорошо проводит тепло. Химически инертен.

Однако алмаз и графит сгорают в чистом кислороде при  $800^\circ\text{C}$  с образованием  $\text{CO}_2$ .

При  $sp$ -гибридизации образуется карбин с разновидностями связей типа:



Это черный порошок, плотность которого ниже, чем у графита, химически активнее графита.

В 1985 г. появилось сообщение о синтезе сферической структуры углерода — фуллерена  $\text{C}_{60}$ , состоящего из 60 атомов углерода, позднее были синтезированы фуллерены  $\text{C}_{70}$ ,  $\text{C}_{84}$  и др. Они представляют собой замкнутые структуры с  $sp^2$ -гибридизацией орбиталей. Негибридизованные  $p$ -электроны делокализованы, как и в ароматических соединениях. Форма фуллерена  $\text{C}_{60}$  напоминает футбольный мяч, а фуллерена  $\text{C}_{70}$  — форму дыни. Кристаллы фуллеренов можно отнести к молекулярному типу, в них молекулы фуллеренов находятся в узлах кристаллической решетки. В последние годы удалось ввести в сферическую (внутреннюю) сферу фуллерена ионы некоторых металлов. Это весьма перспективный материал для нанoeлектроники.

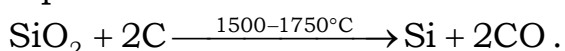
Полупроводниковые свойства алмаза обусловлены наличием примесей и применяются в качестве кристаллических счетчиков  $\gamma$ -квантов и ионизирующих частиц.

Графит используется в полупроводниковой технике как вспомогательный материал (тигли, кассеты, лодочки), как проводник применяется в качестве материала электродов, как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах.

Из соединений углерода в конструкционной технике наибольшее значение имеют карбиды:  $\text{SiC}$  — карборунд (кубической и гексагональной структуры): чистый диэлектрик, с примесями — высокотемпературный полупроводник ( $E_g = 1,5 - 3,5 \text{ эВ}$ ).  $\text{SiC}$  очень твердый, тугоплавкий, износостойкий, химически и термически устойчив. Используется как футеровочный материал, в качестве нагревательных стержней и т. д.

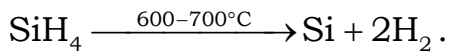
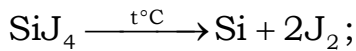
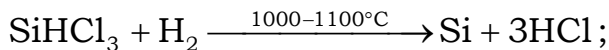
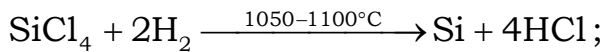
**Кремний (Si)** — в земной коре 27,6 мас.%, уступает только  $\text{O}_2$ . Находится только в связанном состоянии:  $\text{SiO}_2$  (кремнезем или кварцевый песок); сложные минералы (полевые шпаты, слюды, каолиниты).

Технический Si получают восстановлением кремнезема коксом в электропечах.



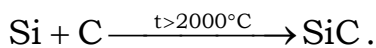
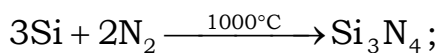
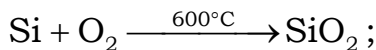
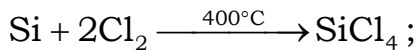
Чистота технического Si — 93 – 99%. Особо чистый Si получают переводом технического кремния в легколетучие соединения, которые легко очищаются перегонкой, ректификацией, глубоким охлаждением. Очищенные тетрахлорид кремния ( $\text{SiCl}_4$ ) и трихлорсилан ( $\text{SiHCl}_3$ ) восста-

навливают очищенным  $H_2$  или термически разлагают:

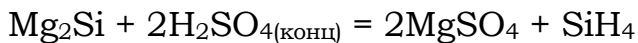


Полученный Si является поликристаллическим. Монокристаллический спектрально чистый Si получают бестигельной зонной плавкой в вакууме или в среде инертного газа. С помощью ВЧ — индуктора в вертикально установленном стержне Si создается расплавленная зона, которая не растекается благодаря силам поверхностного натяжения жидкого кремния. Расплавленная зона многократно с определенной скоростью перемещается в одном и том же направлении. Выращенный монокристалл Si — темно-серые, очень блестящие кристаллы чистотой 99,9999999%. Удельный вес  $\rho = 2,32 \text{ г/см}^3$ , ш.з.з.  $E_g = 1,12 \text{ эВ}$ ,  $t_{пл} = 1412^\circ C$ .

**Химические свойства Si.** Из простых окислителей ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , C) кремний на холоду взаимодействует только с  $F_2$ , с остальными при нагревании:



Кремний с  $H_2$  не взаимодействует, моносилан  $SiH_4$  получают по реакции (без доступа воздуха)

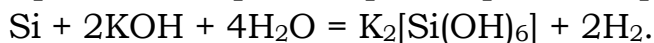


$SiH_4$  — бесцветный газ, устойчив до  $400^\circ C$ , выше которой разлагается,  $t_{крист}$  минус  $185^\circ C$ . С воздухом образует взрывчатую смесь. При  $600^\circ C$  разлагается в вакууме

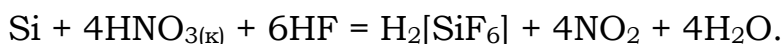


и используется для осаждения кремния на подложки.

Кремний энергично растворяется в растворах щелочей



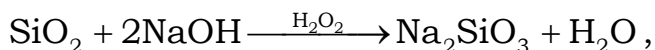
В кислотах пассивируется и растворяется лишь в смеси  $HNO_{3(к)}$  и плавиковой кислоты HF



Диоксид кремния  $SiO_2$  (кремнезем) имеет несколько модификаций, из которых наиболее распространен кварц ( $\beta(\alpha)$ -кварц). Аморфный кварц — основа минералов: халцедона, опала, агата.

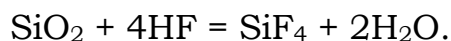
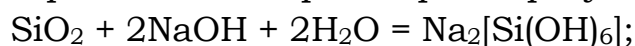
Кристаллический  $SiO_2$  представляет собой фактически гигантскую полимерную молекулу  $[SiO_2]_n$ , в которой каждый атом Si связан тетраэдрически с четырьмя атомами O, а каждый атом O осуществляет мостиковую трехцентровую связь, являясь общим угловым атомом для двух тетраэдров. Наряду с обычными  $\sigma$ -связями между атомами Si и O воз-

никают еще делокализованные  $\pi$ -связи, образующиеся по донорно-акцепторному механизму за счет свободных  $d$ -орбиталей атомов Si и неподделенных  $2p$ -электронных пар атомов кислорода. Это обуславливает следующие свойства  $\text{SiO}_2$  — высокую твердость, высокие температуры плавления и кипения ( $t_{\text{пл}}=1723^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}}=2950^\circ\text{C}$ ) и высокую химическую стойкость по отношению ко многим реагентам. Растворяется лишь в растворах щелочей и плавиковой кислоте:



где  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  — метасиликат натрия или силикатное стекло.

В разбавленных растворах образуются комплексные соединения

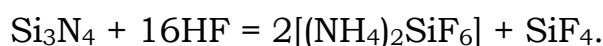
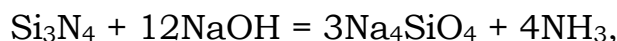


Отсутствие взаимодействия с кремния с раствором HF и растворимость в плавиковой кислоте  $\text{SiO}_2$  используется в технологии изготовления полупроводниковых приборов при вытравливании «окошек»  $\text{SiO}_2$  для легирования кремниевых пластин и создания  $p$ - $n$  – переходов.

Из соединений Si в технике находят применение карбид кремния SiC (карборунд), алмазоподобной кубической структуры и гексагональной модификации. Для последней характерно явление политипизма (известно ок. 100 политипов). Политипы — это кристаллические структуры, отличающиеся порядком расположения атомов. В чистом виде SiC — широкозонный полупроводник, электрофизические свойства которого зависят от соотношения кремния и углерода в составе, наличия примесей и политипа.  $E_g$  для различных модификаций и политипов колеблется в пределах 2,39 – 3,33 эВ. Обладает высокой температурой плавления ( $t_{\text{пл}} = 2830^\circ\text{C}$ ), по твердости уступает лишь алмазу. Химически стоек, растворяется лишь в смеси HF и  $\text{HNO}_3$ , при сплавлении со щелочами в присутствии сильных окислителей  $\text{O}_2$  или  $\text{NaNO}_3$ .

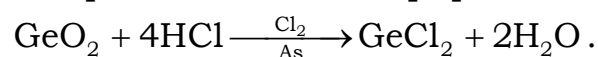


Большой химической устойчивостью и жаропрочностью обладает нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  — белый порошок,  $t_{\text{пл}} = 1900^\circ\text{C}$ . Чистый  $\text{Si}_3\text{N}_4$  — диэлектрик, с примесями высокотемпературный полупроводник ( $E_g = 3,9$  эВ). Может быть получен в виде пленок (диэлектрические слои на Si). До  $1000^\circ\text{C}$  на него не действуют  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и водяной пар. Не растворяется в щелочах и кислотах. Только горячая концентрированная HF и расплавы щелочей медленно разлагают  $\text{Si}_3\text{N}_4$

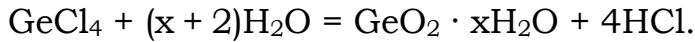


**Германий (Ge)** — содержание в земной коре  $7 \cdot 10^{-4}$  мас.%, больше чем Pb, Sn, Ag, однако чрезвычайно рассеян. Входит в состав различных солей (сульфосолей), железных руд и др.

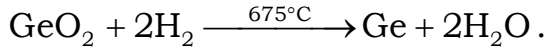
Получают Ge из концентратов, содержащих  $\text{GeO}_2$ , который подвергают обработке в концентрированной соляной кислоте HCl в потоке  $\text{Cl}_2$



Тетрахлорид очищают от примесей (соединений As) и подвергают гидролизу



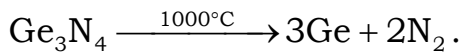
Восстанавливают в графитовых контейнерах очищенным  $\text{H}_2$



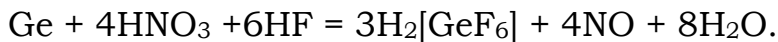
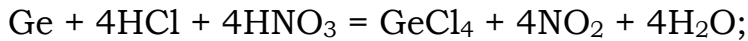
Поликристаллический Ge (тёмно-серый порошок) подвергают переплавке для получения монокристаллического полупроводниковой чистоты, который значительно дешевле полупроводникового Si, поэтому некоторые приборы проще и выгоднее делать из Ge.

По внешнему виду очень похоже на Si, однако более чем в 2 раза тяжелее Si ( $\rho_{\text{Ge}} = 5,33 \text{ г/см}^3$ )  $t_{\text{пл}} = 940^\circ\text{C}$ ,  $E_g = 0,74 \text{ эВ}$ . Кристаллизуется в решётке алмаза.

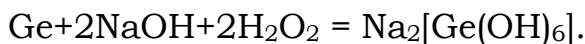
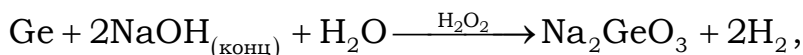
При комнатных условиях устойчив к действию воздуха, воды, растворов щелочей и кислот ( $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). В атмосфере сухого воздуха покрывается тонким слоем ( $\sim 20\text{\AA}$ )  $\text{GeO}_2$ , хотя внешне почти не изменяется. Начинает заметно окисляться  $\text{O}_2$  при  $500^\circ\text{C}$ . С азотом взаимодействует при  $750^\circ\text{C}$  с образованием нитрида германия  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ , который при  $1000^\circ\text{C}$  разлагается.



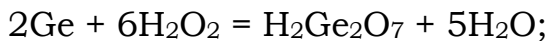
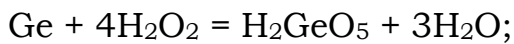
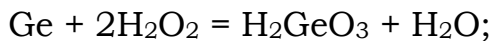
Германий растворяется в концентрированной (горячей)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в смеси соляной и концентрированной азотной; а также в смеси азотной и плавиковой кислот:



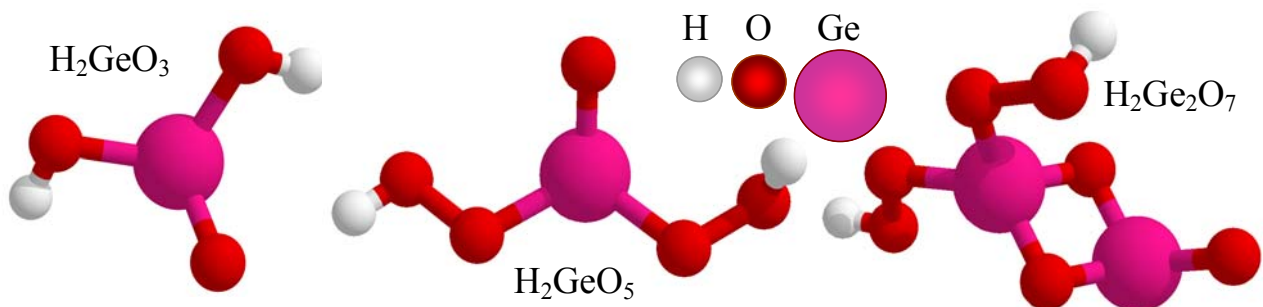
Растворяется в щелочах только в присутствии пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$



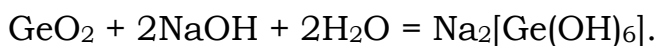
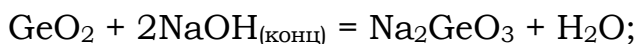
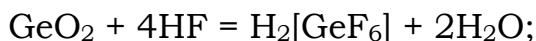
В отличие от Si германий хорошо окисляется в  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием германиевых кислот и надкислот



Во всех кислотах германий находится в степени окисления +4, что следует из их структурных формул



При 500°С германий окисляется до GeO<sub>2</sub>, который в кислотах растворяется с трудом, но хорошо в щелочах



GeO<sub>2</sub> кубической модификации плохо растворяется, а гексагональной модификации растворим в воде, поэтому диоксид германия не используется для пассивации поверхности германия.

### 11.2.3. Химическое травление полупроводников

*Определение плотности дислокаций.*

В технологии изготовления полупроводниковых приборов особое внимание уделяется чистоте материала, структуре кристаллов и состоянию их поверхности. Природа, механизм и скорость процессов, протекающих на поверхности кристаллов, а также наличие дефектов структуры и их природа оказывают значительное влияние на характеристики полупроводниковых приборов и их стабильность. С целью получения требуемых электрофизических свойств кристаллы подвергаются специальной обработке — травлению.

Основные задачи травления:

- удаление поверхностного слоя кристалла после резки и шлифовки;
- уменьшение толщины кристалла;
- придание базовой области приборов необходимой геометрической формы (вытравливание слоев, рисок и т. д.);
- подготовка поверхности для других технологических операций (эпитаксиальное наращивание пленок, диффузия примесей, создание и выявление p-n-переходов и др.);
- определение ориентации кристалла;
- подготовка поверхности кристалла к микроскопическим исследованиям ее структуры, выявление дислокаций.

В зависимости от способа воздействия на поверхность кристалла природы и механизма протекающих процессов травление подразделяется на следующие основные виды:

1. Химическое травление основано на различной химической активности структурных составляющих поверхности кристалла по отношению к химическим реагентам. Процесс может протекать в водных и неводных растворах, в расплавах солей и металлов, в газовой фазе. При этом должно соблюдаться условие: достаточная легкость образования и удаления с поверхности продуктов травления.
2. Электрохимическое травление основано на анодном растворении

структурных составляющих поверхности.

3. Термическое травление основано на избирательном испарении структурных составляющих в вакууме или инертной атмосфере при повышенной температуре.
4. Ионное травление основано на удалении составляющих поверхности кристалла под воздействием ионной бомбардировки. При этом вытравливаются в первую очередь атомы с нарушенными или ослабленными химическими связями.

Выбор того или иного метода определяется задачами травления. Чаще всего отдается предпочтение химическому травлению вследствие доступности, простоты выполнения, приемлемой скорости процесса, использования несложного оборудования, обычных или невысоких температур. Однако чистота поверхности не всегда удовлетворяет требованиям вследствие загрязнений, попадающих из травителя. В этом случае образцы подвергаются дополнительной очистке.

Химическое травление основано на окислении поверхности с последующим удалением продуктов окисления и является гетерогенным многостадийным процессом, состоящим из следующих этапов:

- диффузия химического реагента к поверхности полупроводника;
- адсорбция реагента на поверхности;
- поверхностная химическая реакция;
- диффузия продуктов реакции от поверхности.

Скорость суммарного процесса определяется наиболее медленной (контролирующей или лимитирующей) стадией.

Адсорбция и десорбция характеризуются малыми энергиями активации, протекают сравнительно с другими процессами быстро и лишь в редких случаях лимитируют процесс.

Диффузия не является активационным процессом. Скорость диффузии определяется законами Фика:

$$v_{\text{диф}} = \frac{DS(C - C')}{\delta}$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;

$S$  — поверхность фронта диффузии;

$\delta$  — толщина диффузионного слоя;

$C$  и  $C'$  — концентрации травителя в объеме и в приповерхностном слое соответственно.

Травление с диффузионным контролем (лимитирующая стадия — диффузия) называется полирующим. Особенностью его является сглаживание поверхности, нечувствительность к физическим и химическим неоднородностям. При этом скорость полирующего травления зависит от

вязкости раствора травителя, интенсивности перемешивания и мало зависит от температуры и структуры поверхности.

Травление с кинетическим контролем (лимитирующая стадия — химическая реакция) называется селективным. Скорость его зависит от состава травителя, концентрации окислителя, температуры и природы травящейся поверхности, в частности, наличия геометрических нарушений (дефектов) в структуре кристалла и выражается уравнением Аррениуса:

$$v = kC'e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (11.182)$$

где  $k$  — константа скорости;

$C'$  — концентрация окислителя на поверхности, моль/л;

$T$  — температура, К;

$E_a$  — энергия активации процесса, кДж.

Численное значение энергии активации процесса  $E_a$  зависит от полной потенциальной энергии атомов на поверхности, характера и прочности химической связи между ними. На участках кристалла с ослабленными или нарушенными химическими связями энергия активации процесса минимальна, скорость травления максимальна.

Термодинамически селективность травления обусловлена избыточным значением химического потенциала  $\mu$  атомов с нарушенными химическими связями.

Элементарные полупроводники Si и Ge — кристаллические вещества с решеткой типа алмаза. В идеальном кристалле атомы располагаются строго периодически. В реальных кристаллах всегда имеют место нарушение периодичности, искажение геометрической формы кристалла, т. е. имеют место различного рода дефекты.

Точечные дефекты (вакансии, атомы примесей в узлах и междоузлиях) распространяются на расстояния, соизмеримые с межатомными (рис. 11.4 и 11.5).

Линейные дефекты представляют собой нарушения кристаллической структуры, распространяющиеся на большие расстояния. К линейным дефектам относятся прежде всего дислокации — геометрические нарушения типа обрыва или сдвига атомных плоскостей в кристалле рис. 11.6 образующиеся в процессе роста кристаллов, при пластической деформации, при наличии больших температурных градиентов. Они существенно влияют на электрофизические и механические свойства полупроводников.

Выявление дислокаций методом химического травления основано на более быстром окислении (растворении) участков поверхности в местах выхода дислокаций.

При исследовании протравленной поверхности под микроскопом в мес-

Число ямок травления, приходящихся на  $1 \text{ см}^2$ , называется плотностью дислокаций, величина которой для полупроводников считается допустимой, как правило, не более  $10^3 \text{ см}^{-2}$ . Следует подчеркнуть, что химическим травлением выявляются не все дислокации в кристалле, а лишь те, которые обрываются на поверхности. Постепенно сошлифовывая, можно примерно оценить плотность дислокаций по объёму кристалла.

Составы травителей подбираются опытным путем с учетом природы полупроводника и задач травления. Основные компоненты травителей:

- окислитель, образующий на поверхности полупроводника оксидные пленки, например  $\text{SiO}_2$  или  $\text{GeO}_2$ ;
- комплексообразователь или растворитель продуктов окисления;
- ингибиторы или активаторы процесса травления и специальные добавки, усиливающие селективность травления;
- гомогенная среда — растворитель (вода или органические вещества, такие, как безводная уксусная кислота, этиленгликоль, спирты и др.). Безводная  $\text{CH}_3\text{COOH}$  является одновременно ингибитором, в её присутствии сильная азотная кислота  $\text{HNO}_3$  становится в 4000 раз слабее соляной  $\text{HCl}$ , в то время как в обычном водном растворе эти кислоты по своей силе одинаковы.
- Окислители — растворы  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и др. Под действием окислителя образуются труднорастворимые оксиды Si и Ge или кислоты и надкислоты Ge, например:

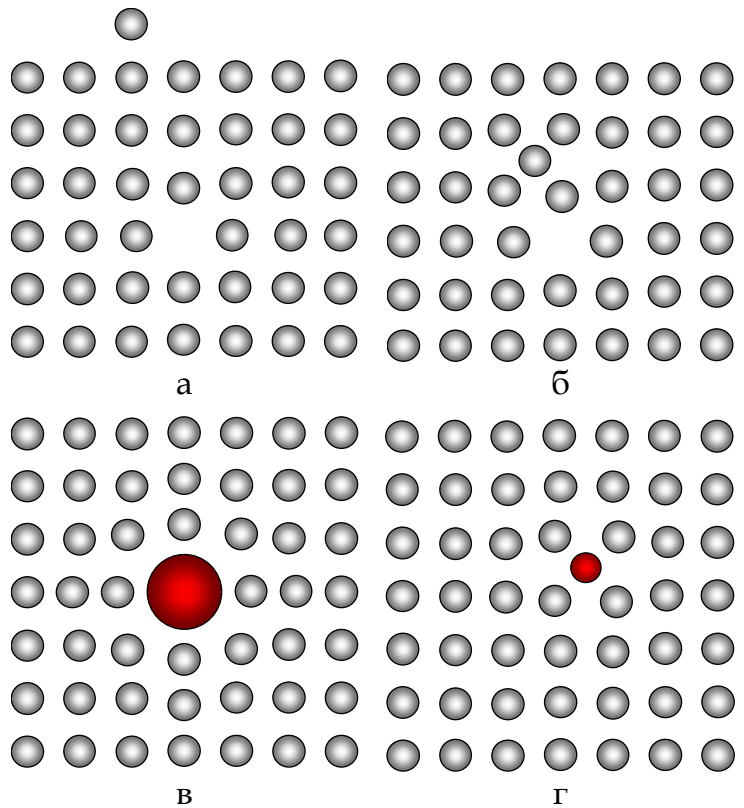


Рис. 11.4. Точечные атомные дефекты:

собственные: а — по Шоттки,  
 б — по Френкелю;  
 примесные: в — замещения,  
 г — внедрения



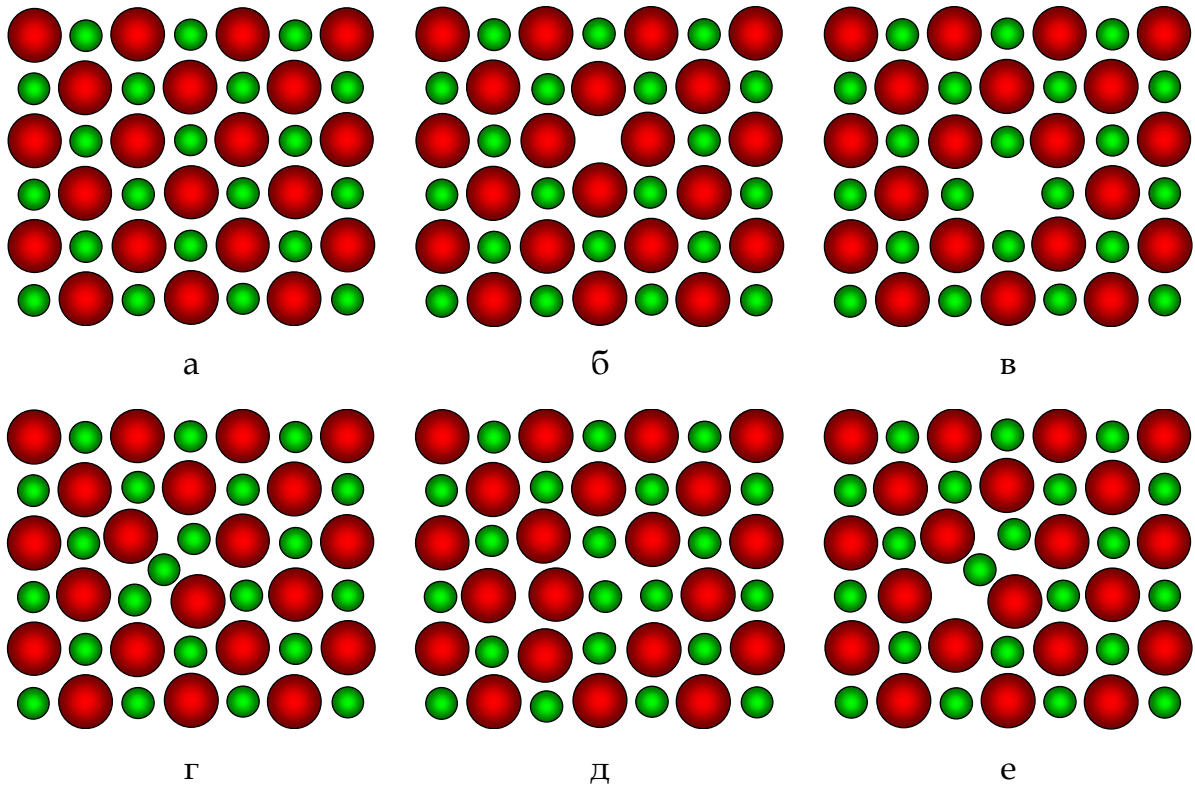
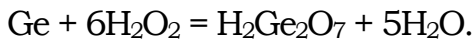
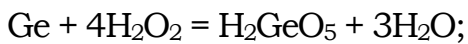
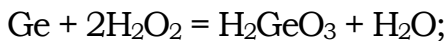
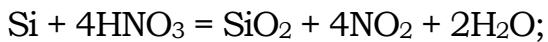


Рис. 11.5. Точечные атомные дефекты в реальном кристалле бинарного соединения АВ:

- а — идеальный кристалл,
- б — вакансия в подрешётке компонента В,
- в — вакансия в подрешётке компонента А,
- г — сверхстехиометрический атом В в междоузлии,
- д — антиструктурное разупорядочение,
- е — дефект по Френкелю



Следует заметить, что Si не окисляется перекисью водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

- Комплексообразователи — ионы  $\text{F}^-$  (плавиковой кислоты  $\text{HF}$ ), ионы  $\text{OH}^-$  (щелочи  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ ) или ионы различных органических кислот (лимонной, щавелевой и др.). При этом образуются растворимые комплексные соединения Si и Ge, например,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  и  $\text{K}_2[\text{Si}(\text{OH})_6]$  или  $\text{H}_2[\text{GeF}_6]$  и  $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$ .

Рассмотрим реакции, протекающие при травлении Ge в селективном травителе, по стадиям.

#### 1. Стадия окисления:

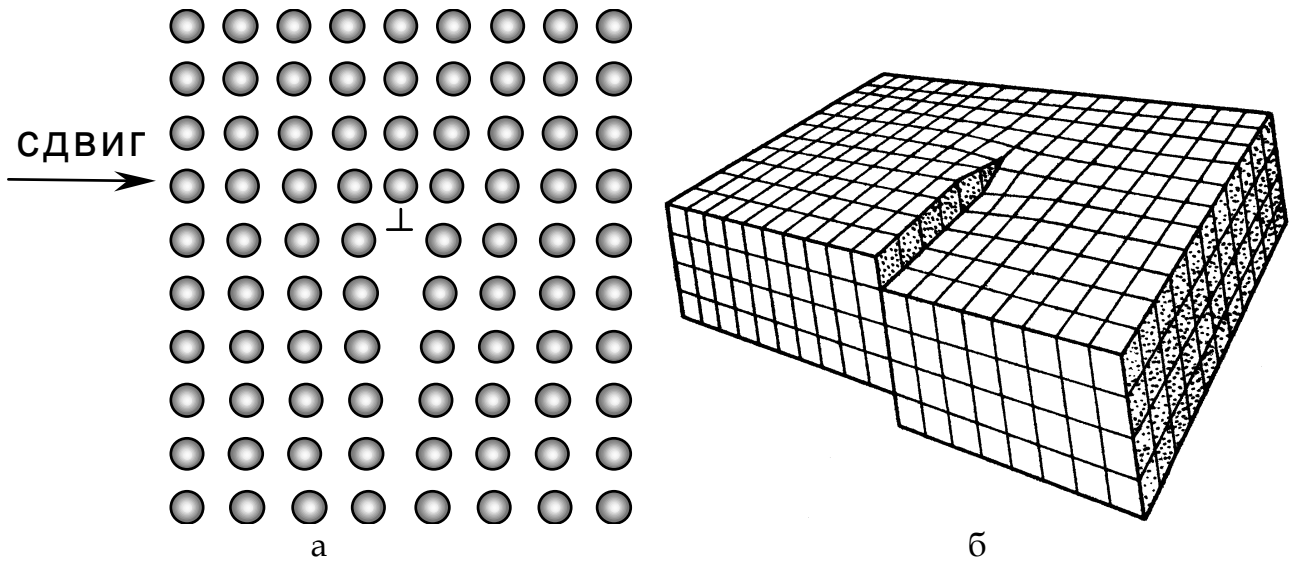
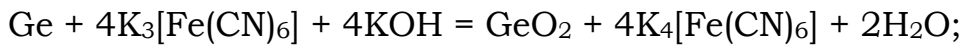
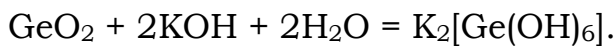


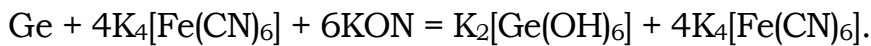
Рис. 11.6. Линейные дефекты – дислокации: а – краевая; б – винтовая



## 2. Растворение $\text{GeO}_2$ :



Суммарное уравнение имеет вид:



Следует заметить, что равновесная концентрация ионов-окислителей  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе ничтожно мала, т. к. для комплексного аниона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$   $K_{\text{нест}} = 10^{-30}$ . Это обуславливает согласно уравнению (11.182) селективность травления, т. е. реакция протекает только в местах выхода дислокаций, на которых энергия активации процесса  $E_a$  минимальна.

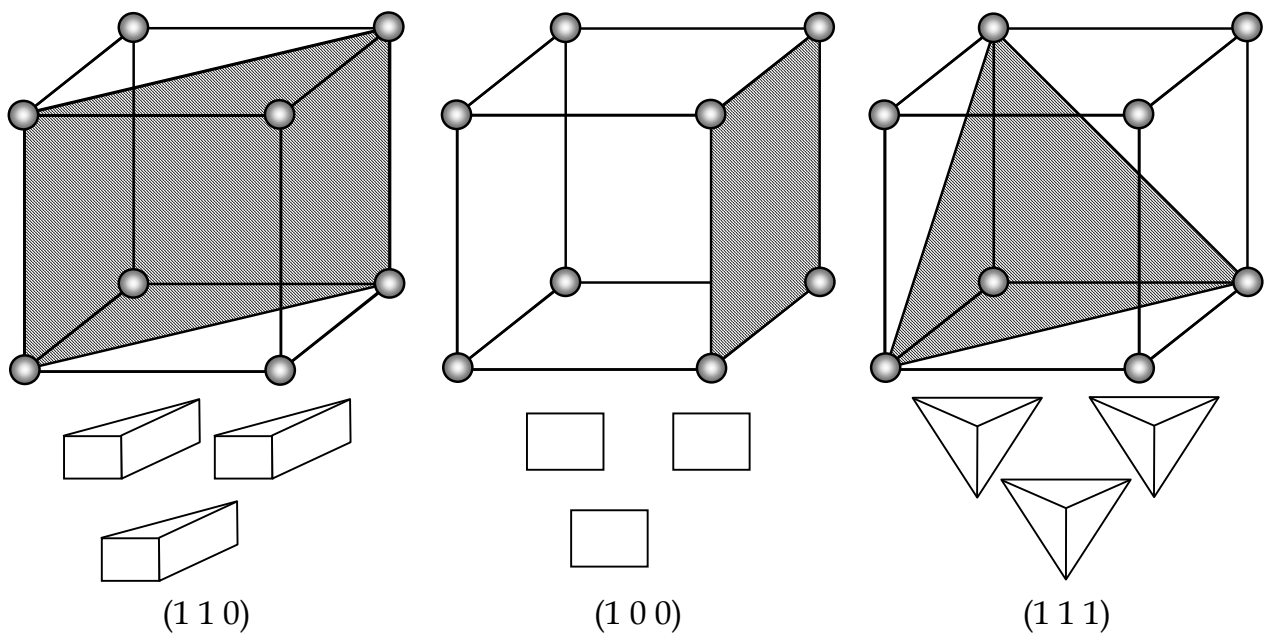


Рис. 11.7. Основные кристаллографические плоскости кубической решётки, их индексы Миллера и фигуры травления этих плоскостей кристаллов

## ЛИТЕРАТУРА

### 1. Основная литература

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000.
2. Фролов В.В. Химия. М.: Высш. шк., 1975, 1979, 1986.
3. Краткий курс физической химии / Под ред. С.Н. Кондратьева. М.: Высш. шк., 1978.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. Под ред. А.Г. Стромберга. – М.: Высш. шк., 1988.
5. Угай Я.А. неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1989.
6. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1992.
7. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. М.: Высш. шк., 1989.
8. Глинка Н.В. Общая химия / Под ред. В.А. Рабиновича. Л.: Химия, 1983.

### 2. Учебно-методические пособия

1. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Химия. Учебно-методическое пособие для студентов ФЗВиДО всех специальностей БГУИР. В 2-х ч. Ч. 1. – Мн.: БГУИР, 2004.
2. Боднарь И.В., Молочко А.П., Позняк А.А., Соловей Н.П. Химия. Учебно-методическое пособие для студентов ФЗВиДО всех специальностей БГУИР. В 2-х ч. Ч. 2. – Мн.: БГУИР, 2005.
3. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Лабораторный практикум по курсу “Химия” для студентов первого курса дневной, вечерней и заочной форм обучения. Мн.: БГУИР, 2002.
4. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Методическое пособие к решению задач по курсу “Химия”. Раздел “Растворы электролитов. Электрохимические процессы и явления” для студентов всех специальностей заочного факультета БГУИР. Мн., БГУИР, 2001.
5. Методические указания и индивидуальные задания для практических занятий по курсу “Физическая химия”. Раздел “Растворы электролитов. Электрохимические процессы и явления”. Мн., БГУИР, 1995.