

Д. Ю. Павлов, О. С. Сироткин, А. М. Трубачева,
Р. О. Сироткин

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ГОМОЯДЕРНЫХ (ПРОСТЫХ) НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ИХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ВЛИЯНИЕ НА ЭНЕРГИЮ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ

Ключевые слова: химическая связь, локализация, делокализация, период, оксид, монооксид, диоксид, гомоядерный, гетероядерный, свойство, энергия Гиббса, окисление, восстановление, термодинамика, электроотрицательный, электроположительный, металл, неметалл, устойчивость, технология.

В статье рассматривается влияние на энергию Гиббса образования оксидов и их окислительно-восстановительные свойства типа химической связи исходных гомоядерных соединений (простых веществ) и гетероядерных соединений. Выяснилось, что:

а) чем меньше разница в степенях ковалентности и металличности исходных гомоядерных веществ и кислорода и чем меньше степень ионности образующейся связи Э-О, тем больше энергия образования соответствующих оксидов.

б) с ростом степени ковалентности и уменьшением степени металличности растёт энергия Гиббса и уменьшаются восстановительные свойства (и растут окислительные) окисляющихся веществ. Металлы, оксиды которых образуют более металлическую и ионную связи являются более сильными восстановителями и восстанавливают металлы из оксидов имеющих большую степень ковалентности связи.

Key words: chemical bond, localization, delocalization, period, oxide, monoxide, dioxide, homonuclear, heteronuclear, property, Gibbs energy, oxidation, reduction, thermodynamics, electronegative, electropositive, metal, nonmetal, stability, technology.

The effect of chemical bond type of original homonuclear compounds (elements) and heteronuclear compounds on Gibbs energy of formation of oxides and their reduction-oxidation properties is studied in the paper. It was found that:

a) the smaller the difference between covalent and metallic characters of chemical bonds in original homonuclear substances and oxygen, and the smaller the ionic character of the bond 'element-oxygen' formed, the higher the formation energy of respective oxides.

b) upon the increase of chemical bond's covalent character and decrease of its metallic character, Gibbs energy increases and, as a consequence, reduction properties of the oxidized substances decrease (while oxidation properties increase). Metals, whose oxides form bonds with higher metallic and ionic characters, show more pronounced reduction properties and reduce metals from oxides with higher chemical bond's covalent character.

Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) используется «для изотермических реакций, протекающих при постоянном давлении» [1]. Она «отражает влияние на направление протекания процесса как тенденции к уменьшению внутренней энергии, так и тенденции к достижению наиболее вероятного состояния системы» [1]. Знак ее изменения «при той или иной реакции может служить критерием возможности самопроизвольного протекания реакции» [1]. Если $\Delta G < 0$, то реакция возможна; если $\Delta G > 0$, реакция невозможна, а при $\Delta G = 0$ система находится в равновесии [2]. То есть энергия Гиббса или энергия образования вещества необходима для термодинамической оценки протекания реакции при различных условиях.

При этом понятно, что термодинамические характеристики процесса должны зависеть от специфики природы веществ [3,4], участвующих в превращениях. В свою очередь, природа веществ, находящихся в термодинамических условиях Земли, в первую очередь, должна определяться типом химической связи элементов их образующих, ввиду наибольшей распространенности гомо- и гетероядерных химических соединений в этом мире [4]. Однако до последнего времени подобных исследований не проводилось.

Поэтому важно попытаться оценить влияние на энергию Гиббса типа химической связи ис-

ходных гомоядерных соединений (простых веществ) на примере образования гетероядерных соединений со связями Э-О. Использование оксидов для решения данной задачи связано с тем, что оксиды являются наиболее распространёнными в природе Земли веществами, в том числе, и в качестве основного сырья для получения керамики, кислот, щелочей, «простых» веществ (то есть чистых металлов) в виде гомо ядерных соединений и т.д.

Тип химической связи, то есть, специфика локализации – делокализации обобществленных (валентных) электронов определяет свойства веществ, в том числе химические: такие как устойчивость соединения, энергию их образования, окислительно-восстановительные свойства и т.д. [3]. Тип химической связи характеризуется через соотношение двух или трех компонент химической связи: ковалентность и металличность, (гомосвязь), а также дополнительно через ионность (гетеросвязь) [4]. Однако реальные вещества имеют промежуточный тип связи элементов между вышеперечисленными. Для количественной оценки химической связи гомосоединений будем использовать степени ковалентности (C_K), металличности (C_M), а для гетеросоединений дополнительно и степень ионности ($C_{И}$), выраженные в процентах [4].

Рассмотрим влияние компонент химической связи (C_K и C_M) неорганических «простых» (гомоя-

дерных) веществ, образованных элементами 4 и 5 периодов Периодической системы (ПС) на энергию Гиббса при образовании монооксидов и диоксидов в нормальных условиях (рис.1). При этом исследованы только те оксидные системы с заданной стехиометрией для которых известны энергии Гиббса их образования [1,5,6].

Как видно из графиков (рис. 1) в ряду оксидов образованных из «простых» химических веществ на основе атомов 4 и 5 периодов ПС слева направо в целом с ростом C_K и уменьшением C_M гомосвязи энергия Гиббса образования соответствующего оксида возрастает. Аналогичная зависимость наблюдается и в ряду оксидов ZrO_2 , MoO_2 , SnO_2 , TeO_2 . В них также с ростом C_K и уменьшением C_M гомосвязи энергия Гиббса образования соответствующего оксида возрастает. То есть, (см. табл.1) чем меньше разница в C_K и C_M исходных гомоядерных веществ и кислорода и чем меньше C_I образующейся связи Э-О, тем больше энергия образования соответствующих оксидов.

Отметим, что образование оксидов сопровождается окислительно-восстановительной реакцией, где кислород как электроотрицательный (C_K больше C_M) элемент восстанавливается, а электроположительный элемент (типа калия, где C_M больше C_K) окисляется. Причем если оба элемента являются в целом электроотрицательными (например, кислород и мышьяк), то в качестве окислителя выступает кислород, а восстановителя мышьяк, ввиду больших значений C_K над C_M у первого. То есть, чем больше энергия Гиббса образования оксида (слева направо – рис.1), тем меньше восстановительная способность гомоядерных веществ (ввиду их меньшей C_M и электроположительности), вступающих в реакцию с кислородом. Или с увеличением C_K и уменьшением C_M гомосвязи исходных гомосоединений (простых веществ) энергия Гиббса увеличивается, затрудняя образование новой оксидной связи. Молекулярный кислород преимущественно ковалентное соединение и значит, чем более ковалентным является вещество вступающее с ним в реакцию, тем большие энергетические затраты необходимы для восстановления кислорода при образовании соответствующего оксида (работает принцип «подобное в подобном» наоборот, т.к. уменьшается разность электроотрицательностей и реакционная способность системы в целом). То есть, образуется более ковалентная гетеросвязь (ввиду уменьшения доли ионности и металличности) с большими энергетическими затратами. Данные таблицы 1 также подтверждают большую вероятность образования оксида на основе гомоядерного соединения (типа S_8 или Si_n) ввиду их большей разницы в C_K и C_M по сравнению с кислородом, чем у пары Cl_2 и O_2 . Тип химической связи образованных оксидов изменяется следующим образом (C_K , C_M , C_I , связи Э-О в процентах): ClO_2 (80,8; 15,0; 4,1); SO_2 (74,9; 16,6; 8,5); SiO_2 (64,3; 18,4; 17,3).

Далее рассмотрим (рис.2) зависимость энергии Гиббса от температуры по диаграмме Эллингема [7,8,9]. Чем ниже расположена линия образова-

ния оксида на графике, тем более устойчивым он является [7]. Например, как видно из рисунка 2 [8,9], MgO стабильнее, чем CO_2 , FeO и ZnO . Металл, оксид которого представлен на диаграмме Эллингема, может восстанавливать другой металл из оксида, если его линия зависимости $\Delta G(t)$ расположена на диаграмме выше [7].

Таблица 1 - Тип химической связи исходного гомоядерного неорганического вещества, оксида на его основе и энергия Гиббса образования соответствующего оксида

Исходные вещества	Тип химической связи		Реакция образования оксида	Энергия Гиббса образования ΔG , кДж/моль [5]
	C_K , %	C_M , %		
Cl_2	73,8	26,2	$Cl_2 + O_2 \rightarrow ClO_2$	122,34
S_8	65,8	34,2	$S_8 + O_2 \rightarrow SO_2$	-300,21
Si_n	50,3	49,7	$Si_n + O_2 \rightarrow SiO_2$	-856,67
O_2	89,4	10,6		

Рассмотрим далее оксиды 4 периода со стехиометрией элемент-кислород 1:1. В ряду CaO , MnO , FeO , ZnO , CoO , NiO (рис. 2) при температуре $1300^\circ C$ [8,9], (рис.2) с увеличением C_K и уменьшением C_M и C_I уменьшается их термическая устойчивость (рис. 2). Кроме того металлы, оксиды которых характеризуются большей степенью металличности и ионности связи являются более сильными восстановителями. Они восстанавливают металлы из оксидов, имеющих большую C_K и меньшую C_M и C_I связи и, следовательно, большую энергию Гиббса [8,9].

Сравним ряд монооксидов кальция, марганца, железа, цинка, кобальта и никеля. При температуре $t=1300^\circ C$ (рис. 2) у этих веществ с ростом C_K и уменьшением C_M связи растёт энергия Гиббса: $Ca-O$ ($C_K=34,68\%$; $C_M=25,16\%$; $C_I=40,16\%$; $\Delta G_{1300^\circ C}=-960$ кДж/моль); $Mg-O$ ($C_K=38,63\%$; $C_M=24,35\%$; $C_I=37,02\%$; $\Delta G_{1300^\circ C}=-850$ кДж/моль); $Mn-O$ ($C_K=46,19\%$; $C_M=23,15\%$; $C_I=30,66\%$; $\Delta G_{1300^\circ C}=-550$ кДж/моль); $Fe-O$ ($C_K=46,33\%$; $C_M=23,13\%$; $C_I=30,54\%$; $\Delta G_{1300^\circ C}=-330$ кДж/моль); $Zn-O$ ($C_K=48,43\%$; $C_M=22,82\%$; $C_I=28,75\%$; $\Delta G_{1300^\circ C}=-300$ кДж/моль); $Co-O$ ($C_K=48,54\%$; $C_M=22,80\%$; $C_I=28,66\%$; $\Delta G_{1300^\circ C}=-230$ кДж/моль); $Ni-O$ ($C_K=48,65\%$; $C_M=22,79\%$; $C_I=28,56\%$; $\Delta G_{1300^\circ C}=-190$ кДж/моль), что говорит о более легком протекании реакции. Как следствие в этом ряду уменьшаются восстановительные свойства (и растут окислительные) оксидов. Как видно из рисунка 2, зависимости $\Delta G_{обр}^0(t)$ данных оксидов располагаются снизу вверх в следующем порядке: CaO ; MgO ; MnO ; FeO ; ZnO ; CoO ; NiO . Следовательно в этом ряду их устойчивость падает [7]. Следовательно, оксиды, металлы которых образуют с кислородом более металлическую и ионную связи (например, Ca) являются более сильными восстановителями и восста-

навливают металлы из оксидов имеющих большую C_K связи (например, Ni, Co, и т.д.). Таким образом установлено влияние компонент химической гомосвязи на энергию образования оксидов и их окислительно-восстановительные свойства.

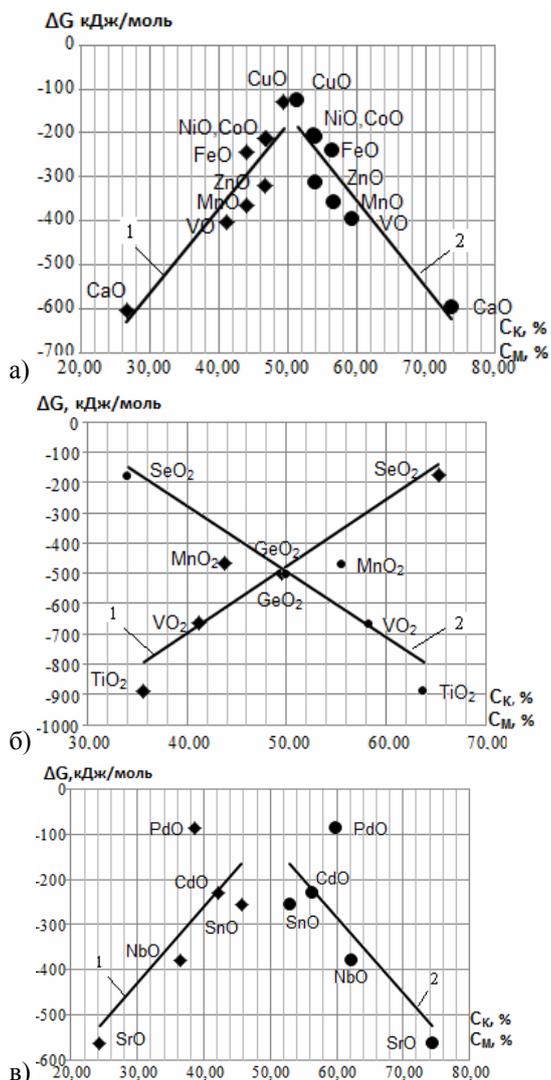


Рис. 1 – Зависимости энергии Гиббса от типа химической гомоядерной связи (C_K – 1; C_M – 2) исходных электроположительных веществ по периодам: а - моно оксиды 4 период, б - моно оксиды 5 период, в - диоксиды 4 период. Значения взяты из [1,5,6]

Проанализируем влияние специфики типа химической связи на особенности получения железа из ряда оксидов различными восстановителями.

Оксид FeO характеризуется следующими параметрами ($C_K=46,3\%$; $C_M=23,1\%$; $C_I=30,6\%$) и $\Delta G_{298,15^\circ C}=-244,3$ кДж/моль [6]. А его восстановители Al - ($C_K=44,5\%$; $C_M=55,5\%$; $\Delta G_{298,15^\circ C}=0$ кДж/моль [6]), H_2 - ($C_K=53,2\%$; $C_M=46,8\%$; $\Delta G_{298,15^\circ C}=0$ кДж/моль [6]) и C - ($C_K=68,4\%$; $C_M=18,9\%$; $\Delta G_{298,15^\circ C}=0$ кДж/моль [6]). При восстановлении железа из этого оксида протекают следующие реакции: $3FeO+2Al=Al_2O_3+3Fe$ [12] (Энергия Гиббса реакции $\Delta G_{298,15^\circ C}=-849,1$ кДж/моль); $FeO+H_2=Fe+H_2O$ [12] (Энергия Гиббса реакции

$\Delta G_{298,15^\circ C}=7,06$ кДж/моль; Треакции= $350^\circ C$ [12]); $FeO+C=Fe+CO$ [12] (Энергия Гиббса реакции $\Delta G_{298,15^\circ C}=107,16$ кДж/моль; Треакции выше $1000^\circ C$ [12]). Соотношение компонент химических связей и энергии Гиббса образующихся в результате данных реакций оксидов следующие: Al_2O_3 ($C_K=61,5\%$; $C_M=22,5\%$; $C_I=16,0\%$; $\Delta G_{298,15^\circ C}=-1582$ кДж/моль [6]), H_2O ($C_K=54,1\%$; $C_M=30,2\%$; $C_I=15,7\%$; $\Delta G_{298,15^\circ C}=-237,24$ кДж/моль [6]), CO ($C_K=70,6\%$; $C_M=18,9\%$; $C_I=10,5\%$; $\Delta G_{298,15^\circ C}=-137,14$ кДж/моль [6]).

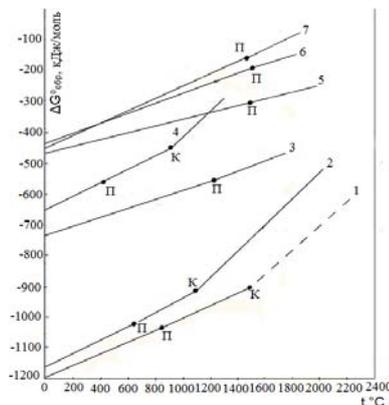


Рис. 2 - Диаграмма Элингема для оксидов 4 периода [8,9]: К – температура кипения исходного гомоядерного (простого) вещества; П – температура плавления исходного гомоядерного (простого) вещества; Цифрами на рисунке обозначены следующие реакции:

1. $2Ca+O_2=2CaO$;
2. $2Mg+O_2=2MgO$;
3. $2Mn+O_2=2MnO$;
4. $2Zn+O_2=2ZnO$;
5. $2Fe+O_2=2FeO$;
6. $2Co+O_2=2CoO$;
7. $2Ni+O_2=2NiO$

Таблица 2 - Влияние специфики химической связи на особенности получения железа из Fe_3O_4 различными восстановителями

Оксид ¹				
Тип химической связи	C_K %	58,3		
	C_M %	24,2		
	C_I %	17,5		
Восстановитель		Al	H_2	CO
Тип химической связи	C_K %	44,5	53,2	70,6
	C_M %	55,5	46,8	18,9
	C_I %			10,5
Тип химической связи оксидов*	C_K %	61,5	54,1	76,9
	C_M %	22,5	30,2	16,1
	C_I %	16,0	15,7	7,0
$\Delta G_{298,15^\circ C}$, кДж/моль	Оксид ¹	-1016,9 [12]		
	Восст. [6]	0	0	-137,14
	Оксид* [6]	-1582	-237,24	-394,38

Примечание: $\Delta G_{298,15^\circ C}$ реакции = $\Delta G_{298,15^\circ C}$ прод. реакции - $\Delta G_{298,15^\circ C}$ исход. в-в с учетом молей реакции; Оксид¹ – исходный оксид; Оксид* - оксид, образованный в результате реакции; Восст. – восстановитель.

Оксид Fe_2O_3 характеризуется следующими параметрами ($C_K=61,3\%$; $C_M=22,6\%$; $C_{II}=16,1\%$) и $\Delta G_{298,15^\circ\text{C}}=-743,3$ кДж/моль [12]. А его восстановители H_2 - ($C_K=53,2\%$; $C_M=46,8\%$; $\Delta G_{298,15^\circ\text{C}} = 0$ кДж/моль [6]) и CO - ($C_K=70,6\%$; $C_M=18,9\%$; $C_{II}=10,5\%$; $\Delta G_{298,15^\circ\text{C}}=-137,14$ кДж/моль [6]). При этом восстановлении железа протекают следующие реакции: $\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{H}_2=2\text{Fe}+3\text{H}_2\text{O}$ [12] (Энергия Гиббса реакции $\Delta G_{298,15^\circ\text{C}}=31,58$ кДж/моль; Треакции = 1050-1100 $^\circ\text{C}$ [12]); $\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{CO}=2\text{Fe}+3\text{CO}_2$ [12] (Энергия Гиббса реакции $\Delta G_{298,15^\circ\text{C}}=-28,42$ кДж/моль; Треакции=700 $^\circ\text{C}$ [12]). Соотношение компонент химических связей и энергия Гиббса образующихся в результате данных реакций оксидов следующие: H_2O ($C_K=54,1\%$; $C_M=30,2\%$; $C_{II}=15,7\%$; $\Delta G_{298,15^\circ\text{C}}=-237,24$ кДж/моль [6]), CO_2 ($C_K=76,9\%$; $C_M=16,1\%$; $C_{II}=7,0\%$; $\Delta G_{298,15^\circ\text{C}}=-394,38$ кДж/моль [6]).

В случае восстановления оксида Fe_3O_4 протекают следующие реакции: $3\text{Fe}_3\text{O}_4+8\text{Al}=4\text{Al}_2\text{O}_3+9\text{Fe}$ [12] (Энергия Гиббса реакции $\Delta G_{298,15^\circ\text{C}}=-3277,3$ кДж/моль; Треакции выше 2000 $^\circ\text{C}$ [12]); $\text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2=3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O}$ [12] (Энергия Гиббса реакции $\Delta G_{298,15^\circ\text{C}}=67,94$ кДж/моль; Треакции=1000 $^\circ\text{C}$ [12]); $\text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{CO}=3\text{Fe}+4\text{CO}_2$ [12] (Энергия Гиббса реакции $\Delta G_{298,15^\circ\text{C}}=-12,06$ кДж/моль; Треакции=700 $^\circ\text{C}$ [12]).

Из вышеприведенных данных и таблицы 2 следует, что эффективность восстановления железа (Fe_M) из оксида железа FeO пропорционально C_M используемого восстановителя (Al , H_2 и C - кокс): ($\Delta G_{298,15^\circ\text{C}} \text{ Al} = -849,1$; $\Delta G_{298,15^\circ\text{C}} \text{ H}_2 = 7,06$; $\Delta G_{298,15^\circ\text{C}} \text{ C} = 107,16$). Далее с уменьшением разности $C_M \text{ FeO}$ и восстановителя увеличиваются окислительные и падают восстановительные свойства последнего ($\text{FeO}:\text{Al} = 33,37\%$; $\text{FeO}:\text{H}_2 = 23,67\%$; $\text{FeO}:\text{C} = 8,47\%$). Аналогично для восстановления оксида железа Fe_3O_4 с ростом степени металличности гомоядерных веществ возрастает вероятность их восстановительной способности железа из оксида ($\Delta G_{298,15^\circ\text{C}} \text{ Al} = -3277,3$; $\Delta G_{298,15^\circ\text{C}} \text{ H}_2 = 67,94$). Энергия Гиббса CO падает по сравнению с гомоядерными восстановителями ($\Delta G_{298,15^\circ\text{C}} \text{ C} = -12,06$), т.к. несмотря на уменьшение C_M и увеличение C_K (таблица 2) и этого оксида появляется ионная компонента связи. Если рассмотреть восстановление оксида Fe_2O_3 то можно видеть, что уменьшение разницы в степенях металличности у оксида железа и восстановителя ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{H}_2 = 24,2\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CO} = 3,7\%$) также не ведет к уменьшению вероятности восстановления, т.к. при сравнении гомоядерного и гетероядерного восстановителя видимо не последнюю роль играет появление степени ионности. Она понижает $\Delta G_{298,15^\circ\text{C}}$ реакции и обеспечивает возможность ее протекания.

Общеизвестно, что в качестве восстановителей из его оксидов используют угарный газ CO , кокс C , водород H_2 и т.д. Исходя из нашей методики

оценки влияния природы восстановителей на энергетику (Гиббса) процесса установлены следующие ряды эффективности восстановителей: у FeO : Al , H_2 , C (кокс); у Fe_2O_3 : Al , CO , H_2 ; у Fe_3O_4 : CO , H_2 .

Таким образом, еще раз подтверждена эффективность учета природы химической связи [3,13] неорганических веществ в окислительно-восстановительных реакциях и их свойствах в целом, а также для оптимизирующих технологий получения различных веществ и материалов. В результате полученных зависимостей появляется возможность прогнозирования более экономически выгодных технологий производства металлов исходя из анализа специфики природы химической связи элементов неорганических веществ. Например, теперь понятно, почему раньше алюминий получали восстановлением щелочными металлами (что удорожало процесс) и затем был осуществлён переход на технологию электролиза глинозёма.

Литература

1. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебное пособие / Н.Л. Глинка. – М.: ХНОРУС, 2009. – 752 с.
2. Загорский, В.В. Элементы химической термодинамики и кинетики (<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/Zagorskii/7/welcome.html>)
3. Сироткин, О.С., Павлов, Д.Ю., Трубачева, А.М., Сироткин, Р.О. Природа химической связи гомоядерных (простых веществ) и гетероядерных соединений и их характеристические свойства (кислотно-основные и окислительно-восстановительные). // Вестник Казан. технол. ун-та, 2011, № 20 с. 27-32.
4. Сироткин, О.С. Начала единой химии (Унитарность как основа формирования индивидуальности, раскрытия уникальности и фундаментальности химической науки) / О.С. Сироткин. – Казань: «ФЭН», 2003. – 300 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое испр. и дополн. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой – СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 240с.
6. Краткий химический справочник. Издание второе испр. и дополн. / Х.А. Рабинович, З.Я. Хавин – «Химия», 1978. – 392с.
7. http://ru.wikipedia.org/wiki/Диаграмма_Эллингема
8. Turkdogan, E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. Academic Press, New York (1980)
9. Gaskell, D.R. Introduction to the Thermodynamics of Materials, 3rd ed., Taylor and Francis, Washington, DC, 1995. p. 546.
10. Абалонин, Б.Е. и др. Основы химических производств: Учеб. Пособие для вузов /Б.Е. Абалонин, И.М. Кузнецова, Х.Э. Харлампики; Под ред. Б.Е. Абалонина – М. Химия, 2007 - 472 с.
11. Глинка, Н.Л. Общая химия : учебное пособие изд-е 11-е/ Н.Л. Глинка. – М-Л.: ХИМИЯ, 1964. – 688 с.
12. Вегман, Е.Ф. Железа оксиды Химическая энциклопедия (<http://www.xumuk.ru>)
13. Сироткин, О.С. и др. Тип химической связи и электропроводящие свойства гомо- и гетероядерных (оксидных) неорганических веществ // Вестник Казан. технол. ун-та, 2010, № 10, с. 22-30