

ОБЩАЯ
ХИМИЯ

11

ОБЩАЯ ХИМИЯ

11




ПРОСВЕЩЕНИЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

периоды	группы																	
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VII A	VIII A
1	H 1 1,008 1s¹ ВОДОРОД																	He 2 4,003 1s² ГЕЛИЙ
2	Li 3 6,94 2s¹ ЛИТИЙ	Be 4 9,01 2s² БЕРИЛЛИЙ											B 5 10,81 2s²2p¹ БОР	C 6 12,01 2s²2p² УГЛЕРОД	N 7 14,007 2s²2p³ АЗОТ	O 8 15,999 2s²2p⁴ КИСЛОРОД	F 9 18,998 2s²2p⁵ ФТОР	Ne 10 20,18 2s²2p⁶ НЕОН
3	Na 11 22,99 3s¹ НАТРИЙ	Mg 12 24,31 3s² МАГНИЙ											Al 13 26,98 3s²3p¹ АЛЮМИНИЙ	Si 14 28,086 3s²3p² КРЕМНИЙ	P 15 30,97 3s²3p³ ФОСФОР	S 16 32,066 3s²3p⁴ СЕРА	Cl 17 35,45 3s²3p⁵ ХЛОР	Ar 18 39,95 3s²3p⁶ АРГОН
4	K 19 39,10 4s¹ КАЛИЙ	Ca 20 40,08 4s² КАЛЬЦИЙ	21 44,96 3d¹4s² СКАНДИЙ	22 47,88 3d²4s² ТИТАН	23 50,94 3d³4s² ВАНАДИЙ	24 51,996 3d⁵4s¹ ХРОМ	25 54,94 3d⁵4s² МАРГАНЕЦ	26 55,85 3d⁶4s² ЖЕЛЕЗО	27 58,93 3d⁷4s² КОБАЛЬТ	28 58,69 3d⁸4s² НИКЕЛЬ	29 63,55 3d¹⁰4s¹ МЕДЬ	30 65,39 3d¹⁰4s² ЦИНК	31 69,72 4s²4p¹ ГАЛЛИЙ	32 72,61 4s²4p² ГЕРМАНИЙ	33 74,92 4s²4p³ МЫШЬЯК	34 78,96 4s²4p⁴ СЕЛЕН	35 79,90 4s²4p⁵ БРОМ	36 83,80 4s²4p⁶ КРИПТОН
5	Rb 37 85,47 5s¹ РУБИДИЙ	Sr 38 87,62 5s² СТРОНЦИЙ	39 88,91 4d¹5s² ИТТРИЙ	40 91,22 4d²5s² ЦИРКОНИЙ	41 92,91 4d⁴5s¹ НИОБИЙ	42 95,94 4d⁵5s¹ МОЛИБДЕН	43 97,91 4d⁵5s² ТЕХНЕЦИЙ	44 101,07 4d⁷5s¹ РУТЕНИЙ	45 102,91 4d⁸5s¹ РОДИЙ	46 106,42 4d⁹5s¹ ПАЛЛАДИЙ	47 107,87 4d¹⁰5s¹ СЕРЕБРО	48 112,41 4d¹⁰5s² КАДМИЙ	49 114,82 5s²5p¹ ИНДИЙ	50 118,71 5s²5p² ОЛОВО	51 121,75 5s²5p³ СУРЬМА	52 127,60 5s²5p⁴ ТЕЛЛУР	53 126,90 5s²5p⁵ ИОД	54 131,29 5s²5p⁶ КСЕНОН
6	Cs 55 132,91 6s¹ ЦЕЗИЙ	Ba 56 137,33 6s² БАРИЙ	57 * 138,9 5d¹6s² ЛАНТАН	72 178,49 5d²6s² ГАФНИЙ	73 180,95 5d³6s² ТАНТАЛ	74 183,85 5d⁴6s² ВОЛЬФРАМ	75 186,21 5d⁵6s² РЕНИЙ	76 190,2 5d⁶6s² ОСМИЙ	77 192,22 5d⁷6s² ИРИДИЙ	78 195,08 5d⁹6s¹ ПЛАТИНА	79 196,97 5d¹⁰6s¹ ЗОЛОТО	80 200,59 5d¹⁰6s² РУТУТЬ	81 204,38 6s²6p¹ ТАЛЛИЙ	82 207,2 6s²6p² СВИНЕЦ	83 208,98 6s²6p³ ВИСМУТ	84 208,98 6s²6p⁴ ПОЛОНИЙ	85 209,99 6s²6p⁵ АСТАТ	86 222,02 6s²6p⁶ РАДОН
7	Fr 87 223,02 7s¹ ФРАНЦИЙ	Ra 88 226,03 7s² РАДИЙ	89 ** [227] 6d¹7s² АКТИНИЙ	104 261,11 6d²7s² РЕЗЕРФОРДИЙ	105 262,11 6d³7s² ДУБНИЙ	106 263,12 6d⁴7s² СИБОРГИЙ	107 264,12 6d⁵7s² БОРИЙ	108 267,13 6d⁶7s² ХАССИЙ	109 268,14 6d⁷7s² МЕЙТНЕРИЙ	110 [271] 6d⁸7s² ДАРМШТАДИЙ	111	112		114		116		118

Атомный номер

Символ

Электронная конфигурация

Название

Относительная атомная масса

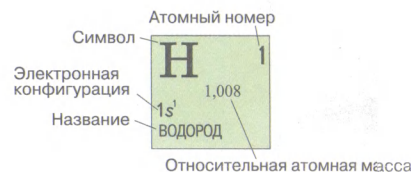
H

1

1,008

1s¹

ВОДОРОД



★ лантаноиды

57 La 138,91 5d¹6s² Лантан	58 Ce 140,12 4f¹5d¹6s² ЦЕРИЙ	59 Pr 140,91 4f³6s² ПРАЗЕОДИМ	60 Nd 144,24 4f⁴6s² НЕОДИМ	61 Pm 144,91 4f⁵6s² ПРОМЕТИЙ	62 Sm 150,36 4f⁶6s² САМАРИЙ	63 Eu 151,97 4f⁷6s² ЕВРОПИЙ	64 Gd 157,25 4f⁷5d¹6s² ГАДОЛИНИЙ	65 Tb 158,93 4f⁹6s² ТЕРБИЙ	66 Dy 162,50 4f¹⁰6s² ДИСПРОЗИЙ	67 Ho 164,93 4f¹¹6s² ГОЛЬМИЙ	68 Er 167,26 4f¹²6s² ЭРБИЙ	69 Tm 168,93 4f¹³6s² ТУЛИЙ	70 Yb 173,04 4f¹⁴6s² ИТТЕРБИЙ	71 Lu 174,97 4f¹⁴5d¹6s² ЛЮТЕЦИЙ
---	---	--	---	---	--	--	---	---	---	---	---	---	--	--

— неметаллы
— металлы

★★ актиноиды

89 Ac 227,03 6d¹7s² Актиний	90 Th 232,04 6d²7s² ТОРИЙ	91 Pa 231,04 5f²6d¹7s² ПРОТАКТИНИЙ	92 U 238,03 5f³6d¹7s² УРАН	93 Np 237,05 5f⁴6d¹7s² НЕПТУНИЙ	94 Pu 244,06 5f⁶7s² ПЛУТОНИЙ	95 Am 243,06 5f⁷7s² АМЕРИЦИЙ	96 Cm 247,07 5f⁷6d¹7s² КЮРИЙ	97 Bk 247,07 5f⁹7s² БЕРКЛИЙ	98 Cf 251,08 5f¹⁰7s² КАЛИФОРНИЙ	99 Es 252,08 5f¹¹7s² ЭЙНШТЕЙНИЙ	100 Fm 257,10 5f¹²7s² ФЕРМИЙ	101 Md 258,10 5f¹³7s² МЕНДЕЛЕВИЙ	102 No 259,10 5f¹⁴7s² НОБЕЛИЙ	103 Lr 260,11 5f¹⁴6d¹7s² ЛОУРЕНСИЙ
--	--	---	---	--	---	---	---	--	--	--	---	---	--	---

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебник для 11 класса
общеобразовательных учреждений
с углубленным изучением химии

2-е издание

МОСКВА
«ПРОСВЕЩЕНИЕ»
2006



Scan AAW

УДК 373.167.1:54
ББК 24я72
О-28

Авторы: О. С. Габриелян, И. Г. Остроумов, С. Н. Соловьев,
Ф. Н. Маскаев

Общая химия : учеб. для 11 кл. общеобразоват. учреждений
О-28 с углубл. изучением химии / [О. С. Габриелян, И. Г. Остроумов,
С. Н. Соловьев, Ф. Н. Маскаев]. — 2-е изд. — М. : Просвещение,
2006. — 384 с. : ил. — ISBN 5-09-015208-X.

УДК 373.167.1:54
ББК 24я72

Учебное издание

Габриелян Олег Сергеевич
Остроумов Игорь Геннадьевич
Соловьев Сергей Николаевич
Маскаев Федор Николаевич

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебник для 11 класса
общеобразовательных учреждений
с углубленным изучением химии

Зав. редакцией *Е. К. Липкина*. Редактор *Л. Н. Кузнецова*. Художественный редактор
Е. А. Михайлова. Художники *Н. П. Степанов, Д. В. Валенцова, Н. А. Парцевская*. Техниче-
ские редакторы *С. Н. Терехова, Е. Н. Зеянина*. Корректоры *Н. В. Белозерова,*
Н. В. Бурдина, О. А. Ильинская, О. Н. Леонова, И. Н. Панкова, Н. А. Смирнова.

Налоговая льгота — Общероссийский классификатор продукции ОК 005-93—953000 Изд. лиц. Серия
ИД № 05824 от 12.09.01. Подписано в печать с диапозитивов 04.04.06. Формат 70×90^{1/16}. Бумага
офсетная. Гарнитура Прагматика. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 24,88+0,53. Форз. Тираж 10 000 экз.
Заказ № 14271 (П-ГЗ)

Открытое акционерное общество «Издательство «Просвещение» 127521, Москва, 3-й проезд Марьи-
ной рощи, 41

ОАО «Смоленский полиграфический комбинат» 214020, г. Смоленск, ул. Смольянинова, д. 1

ISBN 5-09-015208-X

© Издательство «Просвещение», 2005
© Художественное оформление.
Издательство «Просвещение», 2005
Все права защищены

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Предмет химии. Некоторые основные понятия и законы

Еще в 1748 г. основоположник отечественной химии М. В. Ломоносов писал: «Химическая наука рассматривает свойства и изменения тел... состав тел... объясняет причину того, что с веществами при химических превращениях происходит».

Сравните определение, данное Ломоносовым, с современным:

! **Химия** — это наука о составе, строении, свойствах и превращениях веществ.

Как близки эти два определения!

Происхождение понятия «химия» спорно.

«Хеми» на коптском языке означает «черный», «темный». Так древние народы называли Египет, черные плодородные земли которого резко отличались от желтой почвы пустыни. Вероятно, название «химия» может быть истолковано как наука «черной земли», т. е. Египта. Возможно, представление о чем-то черном относилось не только к цвету земли, но также и к самой сути науки — темной и таинственной в те далекие времена.

Арабы снабдили это слово приставкой **ал-**. Так появилось слово «алхимия» — средневековое название химии, данное арабами.

Алхимия — это целый пласт как химической науки, так и общечеловеческой культуры, охватывающий почти полторы тысячи лет (II—XVII вв.). Основная цель алхимии — поиски «философского камня» и «эликсира долголетия», которые, как считали алхимики, позволяли превращать неблагородные металлы в серебро и золото и лечить все болезни, даря человеку долгую и счастливую жизнь.

В поисках недостижимой цели алхимики получили многие вещества: серную, соляную и азотную кислоты, винный спирт, берлинскую лазурь, сурьму, цинк, фосфор и т. д. — и описали их свойства; изготовили разнообразное лабораторное оборудование (стаканы, колбы, реторты, воронки, ступки, кристаллизаторы) и разработали операции с веществами (дистилляцию, кристаллизацию, возгонку, осаждение и т. п.); предложили первые классификации веществ.

В далекое прошлое канули алхимия и алхимики, а многие результаты их исследований живут и поныне, так же как любой культурный человек и в настоящее время использует такие понятия, как «алхимия» и «философский камень».

Исходя из современного определения химической науки, которое удивительно близко к ломоносовскому, рассмотрим некоторые основные понятия химии.

Атом — это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Атом — наименьшая частичка химического элемента, предел химической делимости материи.

Молекула — это отдельная электронейтральная частица, которая образуется при возникновении ковалентных связей между атомами одного или нескольких элементов и определяет химические свойства вещества.

Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) рекомендует следующее определение химического элемента:

! **Химический элемент** — это совокупность атомов с одинаковым положительным зарядом ядра.

Все элементы (и простые вещества) обычно делят на металлы и неметаллы.

К неметаллам относят 22 элемента: водород, бор, углерод, кремний, азот, фосфор, мышьяк, кислород, серу, селен, теллур, галогены и благородные газы. К металлам — все остальные элементы.

Названия большинства металлов оканчиваются на **-ий** (натрий, менделевий), исключения составляют хром, титан, олово, никель, свинец, железо, кобальт, медь, цинк, вольфрам, платина, серебро и золото.

Химические элементы могут иметь несколько форм существования: в виде свободных атомов, простых и сложных веществ, а также ионов и радикалов.

Вещества, образованные атомами одного химического элемента, называют **простыми**, а двух и более — **сложными**.

Один и тот же химический элемент может образовывать несколько простых веществ. Это явление называют **аллотропией**, а различные простые вещества, образованные одним элементом, — **аллотропными видоизменениями** или **модификациями**.

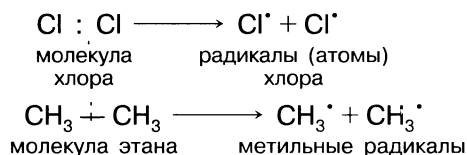
Причиной аллотропии может быть как разное число атомов в молекуле (например, модификации кислорода — кислород O_2 и озон O_3), так и разное строение кристаллических форм (например, модификации углерода: алмаз — с тетраэдрической кристаллической решеткой, графит — с плоскостной, карбин — с линейной, фуллерен — со структурой, напоминающей футбольный мяч).

Один и тот же качественный и количественный состав (т. е. одинаковые молекулярные формулы), но разное строение, а следовательно, и разные свойства могут иметь различные вещества. Это явление называют **изомерией**, а вещества — **изомерами**. Например, изомерны друг другу роданид аммония NH_4SCN и тиомочевина $(NH_2)_2CS$.

Наличие одного или нескольких неспаренных электронов в атоме или молекуле наделяет их свойствами радикала.

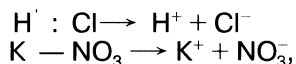
Радикалы — это атомы или группировки атомов, имеющие по меньшей мере один неспаренный электрон (свободную валентность).

Радикалы образуются, если молекулу разделить на атомы (или группы атомов) так, чтобы каждый (или каждая) получил по электрону из общей электронной пары:



Радикалы в целом электронейтральны, так как имеют одинаковое число электронов и протонов. Большинство радикалов «живет» недолго — лишь доли секунды, поскольку они очень реакционноспособны. Однако известны и достаточно устойчивые свободные радикалы. Свободные радикалы и их соли оказались активными катализаторами химических реакций, среди них есть также замечательные полупроводники и вещества, защищающие полимеры от старения.

Если же молекула или кристалл вещества распадается, например, так:



то образуются **ионы** — частицы, у которых наблюдается дисбаланс между положительным зарядом ядра и числом электронов.

Положительные ионы называют **катионами**. Это катионы металлов M^{n+} , водорода H^+ (точнее, катионы гидроксония H_3O^+), аммония NH_4^+ , метиламмония CH_3NH_3^+ и др.

Отрицательные ионы называют **анионами**. Это простые анионы неметаллов, названия которых имеют общий суффикс **-ид**: H^- (гидрид-анион), S^{2-} (сульфид-анион) и т. д.; сложные по составу анионы с суффиксами **-ид**, **-ат**, **-ит**: OH^- (гидроксид-анион), SO_4^{2-} (сульфат-анион), SO_3^{2-} (сульфит-анион) и т. д.

И в заключение вспомним о химической символике.

Химические знаки, или **символы**. По предложению Й. Берцелиуса элементы принято обозначать первой или первой и одной из последующих букв латинских названий элементов. Например, углерод, имеющий латинское название *Carboneum*, обозначается С, кальций — *Calcium* — Ca, медь — *Cuprum* — Cu и т. д.

Названия химических элементов отражают, например, свойства простых веществ, образованных химическими элементами: водород — «рождающий воду», кислород — «рождающий кислоты», фосфор — «несущий свет» и т. д. Эти названия также могут быть навеяны греческой мифологией (тантал, прометей, титан) или иметь географические корни, т. е. происходить от названий государств (рутений, галлий, германий), частей света (америчий, европий), городов (дубний — в честь Дубны, гафний — в честь Копенгагена, лютеций — в честь Парижа). Встречаются и астрономические названия: селен (в честь луны — Селены), теллур (в честь Земли). Не забыты и великие ученые: в их честь названы элементы менделевий, кюрий, эйнштейний, резерфордий.

Химический знак, или символ, обозначает название элемента, один его атом, один моль атомов этого элемента.

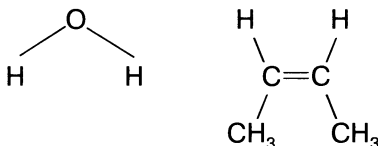
Химические формулы — это способ отражения химического состава вещества. Химическая формула обозначает одну молекулу вещества или один моль этого вещества. По химической формуле можно также определить качественный состав вещества, число атомов каждого элемента в 1 моль вещества и рассчитать его относительную молекулярную и молярную массы.

Широко используют несколько видов химических формул.

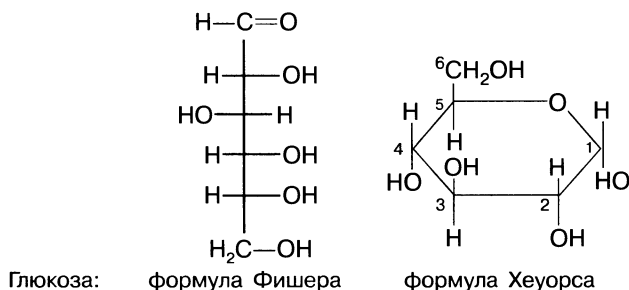
1. *Простейшая (эмпирическая) формула* показывает качественный состав и соотношения, в которых находятся частицы, образующие данное вещество: атомы, ионы или группы атомов. Например, простейшие формулы этена и пропена совпадают (CH_2).

2. *Молекулярная (истинная) формула* отражает качественный состав и число составляющих вещество частиц (например, C_2H_4 и C_3H_6 для тех же этена и пропена, H_2O , H_2O_2), но не показывает порядок связи частиц в веществе, т. е. его структуру.

3. *Структурная формула* отражает порядок соединения частиц, т. е. связи между ними:



Для отражения пространственного строения молекул на плоскости используют различные виды стереохимических формул, например формулы Фишера и Хеурса:

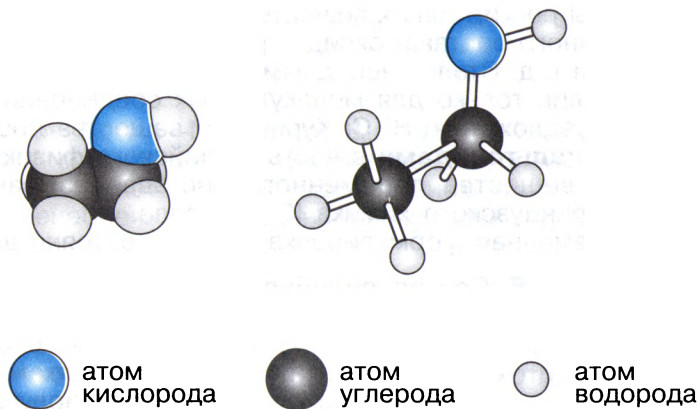


Представить порядок связи атомов в молекуле, их взаимное пространственное расположение помогают объемные модели. Чаще всего используют модели Стюарта—Бриглеба и шаростержневые модели (рис. 1).

Химическое уравнение — это условная запись химической реакции с помощью химических знаков и формул в стехиометрических соотношениях (см. ниже).

Каждое уравнение состоит из двух частей, соединенных знаком равенства, стрелкой или знаком обратимости. В левой части пишут фор-

Рис. 1. Объемные модели молекулы этанола: модель Стюарта—Бриггса (слева) и шаростержневая (справа)



мулы реагентов (исходных веществ), а в правой — продуктов реакции.

Над стрелкой или знаком равенства записывают условия реакции: сведения о катализаторе, температуре или давлении.

Если в уравнении указывают тепловой эффект в расчете на 1 моль реагента или продукта, то такое уравнение называют **термохимическим**.

Химические реакции между ионами отражают **ионные уравнения**.

В схемах химических реакций стехиометрические коэффициенты не указывают.

Вещество — один из видов материи, который характеризуется массой покоя. Не имеют массы покоя такие виды материи, как различные поля, в том числе электромагнитное и гравитационное.

В химических процессах проявляется частный случай закона сохранения материи — **закон сохранения массы** веществ.

! Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе образующихся продуктов:

$$\sum m_{\text{продуктов}} = \sum m_{\text{исходных веществ}}$$

Этот закон является одним из основных стехиометрических законов химии.

Стехиометрия — раздел химии, который рассматривает массовые и объемные соотношения между реагирующими веществами, вывод химических формул и составление уравнений химических реакций (от греч. *stoicheion* — первоначало, основа, элемент и *metreo* — мера).

Термин «стехиометрия» был предложен немецким химиком И. Рихтером.

Двумя другими основными законами стехиометрии являются закон постоянства состава веществ и закон Авогадро.

Закон постоянства состава веществ, сформулированный в 1799 г. Ж. Прустом, звучал так: всякое чистое вещество независимо от способа его получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав.

Однако уже в начале XIX в. К. Бертолле установил, что элементы могут соединяться друг с другом в разных соотношениях в зависимости

от массы реагирующих веществ. Получены многочисленные соединения переменного состава: оксиды, карбиды, вещества с ионной химической связью и т. д. Стало очевидным, что закон постоянства состава веществ справедлив только для молекулярных соединений.

По предложению Н. С. Курнакова вещества постоянного состава называют **дальтонидами** в честь английского физика и химика Дж. Дальтона, а вещества переменного состава называют **бертоллидами** в честь французского химика К. Бертолле.

Современная формулировка закона постоянства состава такова:

! Состав соединений молекулярного строения является постоянным независимо от способа получения. Состав же соединений немолекулярного строения (с атомной, ионной и металлической решетками) не является постоянным и зависит от способа получения.

В 1811 г. итальянский физик и химик А. Авогадро в результате проведения многочисленных экспериментов сформулировал закон, названный его именем.

! В равных объемах разных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро вытекают два следствия.

1. Один моль любого газа при одинаковых условиях занимает один и тот же объем. Этот объем, называемый **молярным**, при нормальных условиях (давление $p_0 = 101\,325$ Па и абсолютная температура $T_0 = 273,15$ К) равен 22,4 л:

$$V_m = 22,4 \text{ л/моль, или } 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$$

2. Массы двух различных газов, занимающих одинаковые объемы при одинаковых условиях, относятся между собой как их молярные массы.

Отношение масс двух газов, занимающих равные объемы при одинаковых условиях, называют *относительной плотностью* одного газа по другому и обозначают буквой D . Для расчета проще всего использовать молярные массы газов:

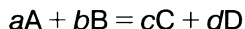
$$D = \frac{M_1}{M_2}, \text{ например } D_{(\text{H}_2)} = \frac{M}{2} \text{ или } D_{\text{возд}} = \frac{M}{29}$$

Закон Авогадро позволил объяснить и **правило Гей-Люссака** (1808).

! Объемы газов, участвующих в реакции, относятся между собой как их стехиометрические коэффициенты.

Это правило также называют **законом объемных отношений газов** и используют для расчетов количеств газообразных веществ.

Например, некоторая химическая реакция описывается уравнением



В том случае если вещества А и В представляют собой газы, то математическое выражение закона Гей-Люссака имеет вид

$$V_A : V_B = a : b$$

На основании законов Бойля—Мариотта, Шарля, Гей-Люссака и с учетом закона Авогадро можно вывести уравнение состояния идеального газа, т. е. такого газа, в котором взаимодействием частиц (атомов или молекул) можно пренебречь. Это уравнение называют уравнением Менделеева—Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M} \cdot RT, \text{ или } pV = \nu RT,$$

где ν — количество вещества газа; R — универсальная газовая постоянная, числовое значение которой зависит от единиц, в которых измеряют давление и объем, например:

$$R = 62\,360 \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{мл}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \text{ или } 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$



1. Какими элементами образованы следующие химические частицы: гидрид-анионы, катионы водорода, атомы дейтерия, трития, протия?
2. Сколько химических элементов образуют следующие химические вещества: карбин, фуллерен, алмаз, графит, древесный уголь, сажа, кокс?
3. Какое общее число нейтронов содержат: а) 1 г протия; б) 2 г дейтерия; в) 3 г трития?
4. Какое число ионов каждого вида содержат 684 кг сульфата алюминия?
5. Сколько различных веществ соответствует формуле C_4H_8 ? Запишите их формулы и дайте им названия.
6. Названия каких химических элементов связаны с Россией?
7. Как соотносятся определение молекулы и утверждение о том, что молекулы благородных газов одноатомны?
8. Чему равно отношение объемов оксида углерода(II) и оксида углерода(IV), имеющих одинаковую массу?
9. Одинаковы ли при одинаковых условиях объемы азота и этилена, имеющие одинаковую массу?
10. При нормальных условиях 250 мл газа имеют массу 0,903 г. Найдите плотность этого газа по воздуху и его молярную массу.
11. Какова масса 10 м^3 оксида серы(IV) при температуре 27°C и давлении 3 атм?

§ 2. Измерение веществ

Д. И. Менделеев подчеркивал: «Наука начинается с тех пор, как начинают измерять. Точная наука немыслима без меры».

Химия — наука о веществах. Как же измеряют вещества в химии?

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССЫ

Массы атомов и молекул, из которых построены вещества, чрезвычайно малы. Однако современные методы исследования позволяют определять их с высокой точностью. Так, масса атома углерода ^{12}C равна $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг, масса атома кислорода изотопа ^{16}O равна $2,667 \cdot 10^{-26}$ кг, а масса самого легкого атома — водорода ^1H равна $1,674 \cdot 10^{-27}$ кг. Однако выражать значения масс атомов с помощью общепринятых единиц массы — килограммов, граммов или даже миллиграммов — неудобно, так как их значения очень малы. Поэтому в химии традиционно используют не абсолютные, а относительные значения масс. Дж. Дальтон — основоположник атомно-молекулярного учения — предложил таблицу относительных атомных масс элементов по водороду, в которой были приведены их значения по отношению к массе атомов водорода, принятой за единицу. До 1961 г. за атомную единицу массы (а.е.м.) физики принимали $1/16$ массы атома кислорода ^{16}O , а химики — $1/16$ природной изотопной смеси кислорода, состоящей из трех изотопов (^{16}O — 99,759%, ^{17}O — 0,0370%, ^{18}O — 0,204%). Из-за этого химическая атомная единица массы была на 0,03% больше, чем физическая, т. е. физики и химики использовали различные значения атомных и молекулярных масс. Поэтому в 1961 г. в химии и физике была принята единая углеродная атомная единица массы, составляющая $1/12$ массы атома углерода ^{12}C : $1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m(^{12}\text{C}) = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

! **Относительная атомная масса** химического элемента — это величина, показывающая отношение средней массы атома природной изотопной смеси элемента к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Относительная атомная масса (A_r) — одна из основных характеристик химического элемента.

Относительная молекулярная масса (M_r) равна сумме относительных атомных масс всех атомов, образующих молекулу вещества. А если вещество не молекулярного, а, например, ионного строения, то и для такого вещества пользуются понятием относительной молекулярной массы, но рассчитывают ее по формульным единицам вещества. К таким единицам условно относят реально существующие частицы: молекулы (CH_4 , Cl_2 , H_2S), атомы (Al , H , S), катионы (NH_4^+ , Na^+ , Al^{3+}), анионы (SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-}), радикалы ($\text{CH}_3\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$), определенное сочетание ионов в веществах немoleкулярного строения — «условные молекулы» (NaOH , KNO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

КОЛИЧЕСТВО ВЕЩЕСТВА

Количество вещества характеризуется числом атомов, молекул или других формульных единиц данного вещества. Так как вещество состоит из огромного числа частиц, то количество вещества удобно определять в крупных единицах измерения, содержащих большое число частиц.

В Международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принят моль.

! **Моль** — это количество вещества, содержащее столько его формульных единиц, сколько атомов содержит 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .

Для определения массы 1 моль вещества можно руководствоваться следующим несложным правилом:

! **Моль** — это количество вещества, масса которого, выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе.

Число молей обозначают буквами ν или n .

Массу одного моля называют **молярной массой** и обозначают M :

$$M = M_r \cdot 1 \text{ г/моль}$$

Единицами измерения молярной массы являются г/моль, кг/моль (система СИ), кг/кмоль или мг/ммоль.

Для того чтобы рассчитать молярную массу вещества, необходимо вычислить его относительную молекулярную массу, сложив относительные атомные массы всех элементов, входящих в формулу вещества, а затем выразить ее в соответствующих единицах. Например:

$$M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 64 + 32 + 4 \cdot 16 + 5(2 \cdot 1 + 16) = 250$$

Следовательно, молярная масса кристаллогидрата сульфата меди(II) равна 250 г/моль. Для того чтобы взять 0,1 моль данного вещества, необходимо взвесить 25 г этого вещества (рис. 2).

Молярная масса может быть выражена через число молекул или атомов в одном моле вещества N_A и массу отдельной молекулы или атома m_a :

$$M = m_a \cdot N_A$$

Так как масса отдельной молекулы или атома может быть выражена в атомных единицах массы и в килограммах:

$$m_a = M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.} = M_r \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг,}$$

то

$$M_r \cdot 10^{-3} \text{ (кг/моль)} = N_A \cdot M_r \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ (кг)}$$

Из этого выражения можно рассчитать число молекул или атомов, содержащихся в одном моле любого вещества, которое называют постоянной Авогадро.

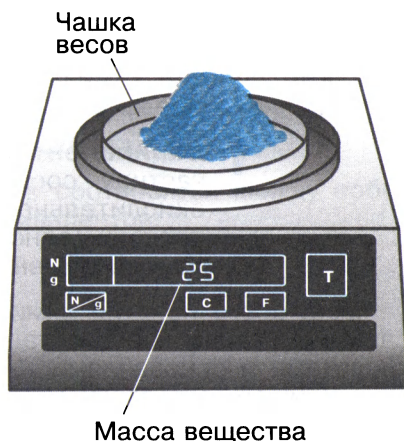


Рис. 2. На химических весах отмерена масса 0,1 моль кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

! **Постоянная Авогадро** — число атомов или молекул (или других формульных единиц), содержащихся в 1 моль вещества:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Единица моль, стоящая после числа, не склоняется.

Количество вещества (n или ν) измеряют в молях, киломолях или миллимолях. Оно показывает отношение массы вещества к его молярной массе; числа молекул, атомов или формульных единиц к числу Авогадро; объема газа (н.у.) к молярному объему:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_m}$$

МОЛЯРНЫЕ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТОВ

Для количественных расчетов реагентов удобно использовать такие характеристики атомов и веществ, как эквивалент и молярная масса эквивалента.

Еще в конце XVIII в. было замечено, что вещества реагируют друг с другом в строго определенных массовых соотношениях. Например, с 1 г водорода при образовании воды взаимодействует 8 г кислорода. Точно в таком же массовом соотношении данные элементы находятся в составе продукта реакции — воды. Если эквивалент атома водорода принять за единицу, то эквивалент кислорода будет равен 1/2 части атома или 1/4 части молекулы. Для алюминия, например, эквивалент будет равен 1/3 части атома:

$$\text{Э}(\text{O}) = \frac{\text{O}}{2} = \frac{\text{O}_2}{4} = 8, \quad \text{Э}(\text{Al}) = \frac{\text{Al}}{3} = 9$$

Понятно, что ни атом, ни молекулу нельзя делить на части; понятие «эквивалент» отражает абстрактную, условную частицу. За два с лишним века понятие химического эквивалента трансформировалось, его современное определение таково:

! **Эквивалентом (Э)** называют реальную или условную частицу, соответствующую одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции или одному протону (одному гидроксилу или единичному заряду) в данной обменной реакции.

Чаще всего понятие химического эквивалента используют при описании окислительно-восстановительных реакций или реакций между кислотами и основаниями.

Например, для перманганата калия (понятие «молекула» для которого условно, ибо это вещество не молекулярного, а ионного строения), принимающего в качестве окислителя в кислотной среде пять электронов ($\text{Mn}^{+7} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2}$), эквивалентом будет 1/5 часть молекулы:

$$\text{Э}(\text{KMnO}_4) = \frac{\text{KMnO}_4}{5}$$

В нейтральной же среде, где перманганат калия восстанавливается в результате окислительно-восстановительной реакции до оксида марганца(IV) ($\text{Mn}^{+7} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+4}$), его эквивалентом будет 1/3 часть молекулы — это опять условная частица:

$$\text{Э}(\text{KMnO}_4) = \frac{\text{KMnO}_4}{3}$$

Наконец, в щелочной среде эквивалент перманганата калия соответствует формульной единице вещества, поскольку в процессе восстановления участвует один электрон ($\text{Mn}^{+7} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+6}$):

$$\text{Э}(\text{KMnO}_4) = \frac{\text{KMnO}_4}{1}$$

По аналогии с понятием молярной массы вещества можно ввести понятие **молярной массы эквивалента** ($M_{\text{экв}}$), единицей измерения которой также является г/моль:

$$M_{\text{экв}} = \frac{M}{Z},$$

где Z — целое число, показывающее, какую часть реальной частицы составляет ее эквивалент. В приведенных выше примерах молярные массы эквивалентов кислорода и алюминия равны соответственно 8 и 9 г/моль, молярные массы эквивалентов перманганата калия различны в зависимости от числа принимаемых марганцем Mn^{+7} электронов:

$$M_{\text{экв}}(\text{O}_2) = \frac{M(\text{O}_2)}{4} = 8 \text{ г/моль}, \quad M_{\text{экв}}(\text{Al}) = \frac{M(\text{Al})}{3} = 9 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{экв1}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = 31,6 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{экв2}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3} = 52,7 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{экв3}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{1} = 158 \text{ г/моль}$$

Используя понятие эквивалента, можно сформулировать еще один важный стехиометрический закон — **закон эквивалентов**.

! Массы реагирующих веществ соотносятся между собой как молярные массы их эквивалентов:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{экв}}(1)}{M_{\text{экв}}(2)},$$

где $M_{\text{экв}}(1)$ и $M_{\text{экв}}(2)$ — массы эквивалентов реагирующих веществ.

Применение закона эквивалентов можно проиллюстрировать несложной задачей. Например, известно, что 1,2 г металла Me образует 1,68 г оксида. По закону эквивалентов

$$\frac{m(\text{Me})}{m(\text{O})} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{Me})}{M_{\text{экв}}(\text{O})}$$

Поскольку масса кислорода в оксиде равна $1,68 \text{ г} - 1,2 \text{ г} = 0,48 \text{ г}$, то

$$M_{\text{экв}}(\text{Me}) = \frac{1,2 \text{ г} \cdot 8 \text{ г/моль}}{0,48 \text{ г}} = 20 \text{ г/моль}$$

Что это за металл? В периодической таблице металла с такой молярной массой мы не найдем. Если предположить, что молярная масса эквивалента данного металла равна половине молярной массы, то можно прийти к однозначному выводу, что в реакцию был взят кальций:

$$\text{Э}(\text{Me}) = \frac{M_{\text{e}}}{2}, M_{\text{экв}}(\text{Me}) = \frac{M(\text{Me})}{2}, M(\text{Me}) = 2 \cdot M_{\text{экв}} = 40 \text{ г/моль}$$

ПОНЯТИЕ «ДОЛЯ» И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ХИМИИ

Количественный состав сложного вещества можно отразить с помощью соотношения числа атомов в истинной формуле или формульной единице (например, $2\text{H} : 1\text{O}$ для воды) либо с помощью массовой доли w элемента в веществе (например, $w(\text{H}) = 0,11$ и $w(\text{O}) = 0,89$ для воды). Массовые доли находят как частное от деления массы атомов данного элемента на молекулярную массу данного вещества:

$$w(\text{элемента}) = \frac{\text{масса всех атомов данного элемента}}{\text{молекулярная масса вещества}} \cdot 100\%$$

В окружающем нас мире не существует абсолютно чистых простых или сложных веществ. Все вещества, даже химически чистые, содержат то или иное количество примесей. Известно, что даже малые количества примесей могут радикально изменять свойства веществ. Атомы хрома в количестве всего $0,03\%$ превращают корунд в рубин, а $0,0001\%$ всех примесей в германии лишает его полупроводниковых свойств.

Поэтому понятие «доля» применимо не только к содержанию элемента в сложном веществе, но и к смесям веществ. Различают массовую и объемную доли:

а) компонента смеси: $w = \frac{m(\text{компонента})}{m(\text{смеси})} \cdot 100\%$; $\varphi = \frac{V(\text{компонента})}{V(\text{смеси})} \cdot 100\%$;

б) примеси (частный случай доли компонента смеси);

в) выхода продукта реакции по отношению к теоретически возможной массе или объему:

$$w_{\text{вых}} = \frac{m_{\text{практ}}(\text{продукта})}{m_{\text{теор}}(\text{продукта})} \cdot 100\%;$$

$$w_{\text{вых}} = \frac{V_{\text{практ}}(\text{продукта})}{V_{\text{теор}}(\text{продукта})} \cdot 100\%$$

Доля — безразмерная величина, она всегда меньше единицы. Чаще долю выражают в процентах, т. е. умножают ее значение на 100% .

Кроме массовой и объемной долей компонентов смеси, возможны также их молярные доли, которые показывают отношение количества вещества компонента к общему количеству веществ смеси.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

В химии применяют довольно много величин, отражающих содержание компонентов в растворе. Мы приведем лишь наиболее распространенные способы выражения концентрации растворенного вещества.

1. **Массовая доля** — это отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$w = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})} \cdot 100\%$$

Несмотря на простоту, данный способ выражения концентрации растворов имеет ограниченное применение в химии. Для того чтобы взять в реакцию рассчитанное количество вещества, содержащееся в растворе с известной массовой долей, раствор нужно... взвесить! Конечно, это будет выглядеть смешно. Чтобы избежать взвешивания и заменить его измерением объема раствора, необходимо знать его плотность. Хорошо, если под руками есть химический справочник и вещество достаточно распространенное. В противном случае плотность придется определять экспериментально.

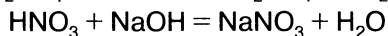
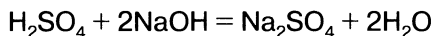
Таким образом, массовая доля растворенного вещества используется лишь для сравнительной оценки концентрации и более распространена в медицине (3%-ная или 5%-ная настойка йода) или в быту (3%-ный уксус), когда нет необходимости точно отмеривать массу растворенного вещества.

2. **Молярная концентрация** (молярность) — это отношение количества растворенного вещества к объему раствора:

$$C_M = \frac{n(\text{вещества})}{V(\text{раствора})}$$

Единица измерения чаще всего моль/л. В этом случае используют сокращенное обозначение размерности: М вместо моль/л. Например, запись 0,1 М NaOH означает децимолярный раствор гидроксида натрия: $c_M = 0,1$ моль/л.

Такой способ выражения состава раствора, пожалуй, наиболее часто используют в химии. Это связано с тем, что различные вещества реагируют друг с другом в строго определенных стехиометрических соотношениях. Например, для полной нейтрализации 1 моль серной кислоты потребуется 2 моль гидроксида натрия, а с азотной кислотой гидроксид натрия реагирует в соотношении 1 : 1:



Нетрудно догадаться, что при одинаковой молярной концентрации всех трех растворов с одним объемом раствора серной кислоты реагируют два объема раствора гидроксида натрия, а полное взаимодействие HNO_3 и NaOH будет происходить при сливании равных объемов жидкостей.

И все-таки, для того чтобы выбрать нужные объемы растворов реагирующих веществ, необходимо иметь перед глазами уравнение реак-

ции или, по крайней мере, представлять, в каких соотношениях вещества взаимодействуют. Можно ли этого избежать? Для этого необходимо использовать следующий способ выражения концентрации растворов.

3. Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация, или нормальность) растворенного вещества — это отношение числа молей эквивалентов растворенного вещества к объему раствора:

$$C_n = \frac{n_{\text{экв(вещества)}}}{V(\text{раствора})}$$

Единицей измерения обычно является моль экв./л. Например, запись 0,01 н KNO_3 означает санинормальный раствор калийной селитры: $C_n = 0,01$ моль экв./л.

Понятно, что отношение молярной концентрации вещества к его нормальной концентрации равно эквиваленту растворенного вещества в данной реакции.

Вернемся к реакции серной кислоты с гидроксидом натрия. Молярная масса эквивалента серной кислоты в данной реакции равна половине ее молярной массы. Для гидроксида натрия его молярная масса и молярная масса эквивалента одинаковы. Таким образом, молярная концентрация эквивалента уже учитывает соотношение, в котором реагирующие вещества вступают в реакцию! Вывод: любые растворы с одинаковой нормальной концентрацией (нормальностью) реагируют в равных объемах. Для этого даже необязательно представлять себе химическую реакцию между веществами. Например, вы без труда можете ответить на вопрос: какой объем 0,1 н раствора нитрата никеля полностью прореагирует с 10 мл 0,1 н раствора ЭДТА? Даже не имея ни малейшего представления, что такое этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА), вы можете дать ответ: 10 мл.

В общем случае, если молярные концентрации эквивалента растворов реагирующих веществ различны, соотношение между объемами растворов и их концентрацией выражается простым уравнением, отражающим закон эквивалентов:

$$V_1 \cdot C_{n1} = V_2 \cdot C_{n2},$$

где V и C_n соответственно объем раствора и его нормальная концентрация для каждого из двух реагентов.

Решим простую задачу. Какой объем раствора перманганата калия с концентрацией 0,154 н потребуется для полного окисления 13,2 мл 0,342 н раствора щавелевой кислоты? Даже не составляя уравнения реакции, по закону эквивалентов рассчитываем:

$$V(\text{KMnO}_4) = \frac{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot C_n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{C_n(\text{KMnO}_4)} = \frac{13,2 \cdot 0,342}{0,154} = 29,3 \text{ мл}$$

4. Моляльная концентрация растворенного вещества (моляльность) — это отношение количества растворенного вещества к массе растворителя, выраженной в килограммах:

$$C_m = \frac{n(\text{вещества})}{m(\text{растворителя})}$$

Очевидно, что единицей измерения этой величины является моль/кг.

Например, запись $C_m = 2$ для раствора HNO_3 означает, что в этом растворе на каждый килограмм растворителя приходится 2 моль азотной кислоты (двумоляльный раствор).

5. **Титр** — это отношение массы растворенного вещества, выраженной в граммах, к объему раствора, выраженному в миллилитрах:

$$T = \frac{m(\text{вещества})}{V(\text{раствора})}$$

Единицей измерения титра является г/мл.

Например, запись $T = 0,05$ для раствора NaCl означает, что в 1 мл этого раствора содержится 0,05 г хлорида натрия.

Такой способ выражения концентрации растворов специфичен для аналитической химии, где один из наиболее распространенных методов химического анализа называют **титриметрией**.



1. Каковы массовые доли элементов в калийной селитре?
2. Массовая доля белка в организме человека составляет 17% от массы его тела. Массовая доля азота в белке равна 16%. Найдите массу белкового азота в организме человека с массой 80 кг.
3. Сколько килограммов серной кислоты может быть получено из 400 кг серы, если выход кислоты составляет 98% от теоретически возможного?
4. Сколько тонн серной кислоты может быть получено из 180 т серного колчедана, содержащего 20% бессерных примесей, если выход кислоты составляет 96% от теоретически возможного?
5. Определите формулу оксида серы, если известно, что содержание серы в нем составляет 40%.
6. В организме человека в среднем содержится 5 л крови, плотность которой равна 1,050 г/мл. Сколько граммов железа содержится в крови человека, если массовая доля гемоглобина составляет 12%, а массовая доля железа в нем составляет 0,5%?
7. В 360 мл воды растворили 40 г сульфата калия. Полученный раствор имеет плотность 1,08 г/мл. Рассчитайте массовую долю соли в растворе, его молярную концентрацию, нормальную концентрацию в обменной реакции, где сульфат калия превращается в сульфат бария, и титр.
8. В 700 мл воды растворили 50 г медного купороса. Полученный раствор имеет плотность 1,05 г/мл. Рассчитайте массовую долю сульфата меди в растворе, его титр, молярную концентрацию и нормальную концентрацию в обменной реакции с избытком NaOH .
9. Определите массу глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, которую нужно растворить в 500 мл воды, чтобы получить 5%-ный раствор сульфата натрия.
10. В 100 мл воды растворили 6,72 л хлороводорода (н. у.). Найдите массовую долю кислоты в полученном растворе.

Глава 1

СТРОЕНИЕ АТОМА

§ 3. Строение атома

АТОМ — СЛОЖНАЯ ЧАСТИЦА

Как вы уже знаете, различие между живой и неживой природой наблюдается лишь до молекулярного уровня организации материи. Стоит только разобрать органические и неорганические вещества на «составные части», как различия между ними исчезнут, и мы получим набор атомов химических элементов. Но ведь атомы разных элементов также отличаются друг от друга, и эти отличия кроются в более глубоком уровне организации материи — субатомном.

В течение 25 веков, со времен философов Древней Греции до конца XIX в., в науке господствовало мнение, что материя состоит из мельчайших неделимых частиц, называемых атомами (от греч. *atomos* — неделимый). Считалось, что атомы данного элемента остаются неизменными при любых процессах и явлениях и, следовательно, не могут состоять из более мелких частиц.

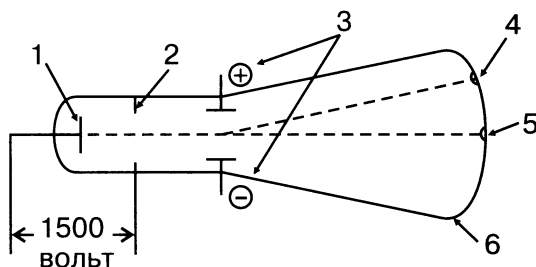
Однако в конце XIX в. в физике был сделан ряд открытий, свидетельствовавших о сложном строении атома.

Накануне XX в. Г. Герц открыл новое физическое явление, которое было названо *фотоэффектом*. Это явление было подробно изучено русским ученым А. Г. Столетовым. Если облучать светом отрицательно заряженную пластинку, она разряжается: теряет электрический заряд. Если рядом поместить положительно заряженную пластинку, в разомкнутой цепи возникнет ток, называемый фотоэлектрическим. Следовательно, электромагнитное излучение выбивает из атомов металла отрицательно заряженные частицы, попадающие в окружающее пространство.

В 1896 г. французский физик А. Беккерель изучал природу «холодного свечения» — фосфоресценции. Объектами его исследования были урановая руда и соли урана. В ящике письменного стола такая соль оказалась на фотопластинке, завернутой в черную бумагу. Каково же было удивление ученого, когда на проявленной пластинке четко обнаружился засвеченный контур образца урановой соли! Следовательно, соль испускала невидимые лучи, способные проникать через препятствия. Так было открыто явление, названное радиоактивностью.

Оказалось, что уран не единственный источник невидимых лучей, самопроизвольно испускаемых веществом. Двумя годами позже М. Склодовская-Кюри совместно с супругом, французским физиком П. Кюри, открыла в составе урановых руд два новых радиоактивных элемента — полоний и радий.

Рис. 3. Катодная трубка Томсона:
 1 — катод; 2 — анод с отверстием; 3 — отклоняющая пара электродов; 4 — пятно отклонившегося пучка электронов; 5 — пятно неотклонившегося пучка электронов; 6 — люминесцентный экран



Однако прямое доказательство сложного строения атома появилось с открытием первой элементарной частицы — электрона.

В 1897 г. английский физик Дж. Дж. Томсон проводил опыты с газоразрядной трубкой, напоминавшей кинескоп телевизора (рис. 3). Внутри трубки при низком давлении находился газ. При создании между электродами электрического поля высокого напряжения (более 1500 В) через отверстие анода на люминесцентный экран попадал луч, вызывавший появление светящегося пятна. Томсон разместил в трубке еще два электрода, способные создавать на пути катодных лучей дополнительное электрическое поле. При этом луч стал отклоняться в сторону положительно заряженного электрода. Ученый пришел к выводу, что катодные лучи представляют собой поток отрицательно заряженных частиц, названных впоследствии электронами. Наполняя трубку различными газами, Томсон неизменно наблюдал поток электронов, что позволило ему сделать вывод о том, что эти частицы содержатся в атомах всех элементов.

Давайте сопоставим факты. Атомы химических элементов электро нейтральны. При воздействии электрического поля они способны терять отрицательно заряженные частицы — электроны. Из этого следует еще один вывод: кроме электронов, в атомах содержатся положительно заряженные частицы. Их открытие связано с именем выдающегося английского физика Э. Резерфорда.

Совместно с супругами Кюри Резерфорд в 1899 г. установил, что радиоактивное излучение неоднородно. Под действием магнитного или электрического поля радиоактивный луч разделялся на три пучка, которые были названы α -, β - и γ -лучами (рис. 4). Гамма-лучи не изменяли своего направления в электрическом и магнитном полях и представляли собой электромагнитное излучение, подобное рентгеновскому; α - и β -лучи отклонялись в противоположные стороны. Последний факт свидетельствовал о том, что отклоняющиеся пучки состоят из частиц, обладающих электрическим зарядом: положительным и отрицательным. Было установлено, что β -лучи представляют собой поток электронов, что еще раз доказы-



Эрнест Резерфорд

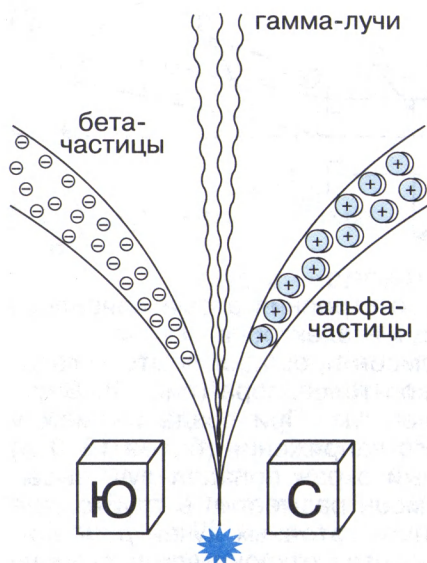


Рис. 4. Разложение радиоактивного луча в магнитном поле

лении! Это было так же невероятно, как отскакивание пули от листа бумаги, и могло свидетельствовать лишь о том, что положительно заряженные частицы в атомах объединены друг с другом в сгусток значительно большей массы, чем α -частица. На основании данного опыта

вало их наличие в составе атомов. Альфа-луч состоял из движущихся с большой скоростью положительно заряженных частиц, превращавшихся после нейтрализации электронами в атомы инертного газа гелия. Таким образом, оказалось, что атомы радиоактивного радия в процессе распада могут превращаться в атомы других элементов!

Продолжая опыты с потоком α -частиц, Резерфорд установил на его пути тонкую золотую фольгу (рис. 5). Подавляющее большинство α -частиц проходило сквозь металл, не изменяя своего направления.

Некоторые частицы отклонялись в разных направлениях, что могло быть связано с наличием в атомах металла фольги одноименно, т. е. положительно, заряженных образований. Более того, примерно одна α -частица из 20 000 отталкивалась от золотой фольги и летела в обратном направлении.

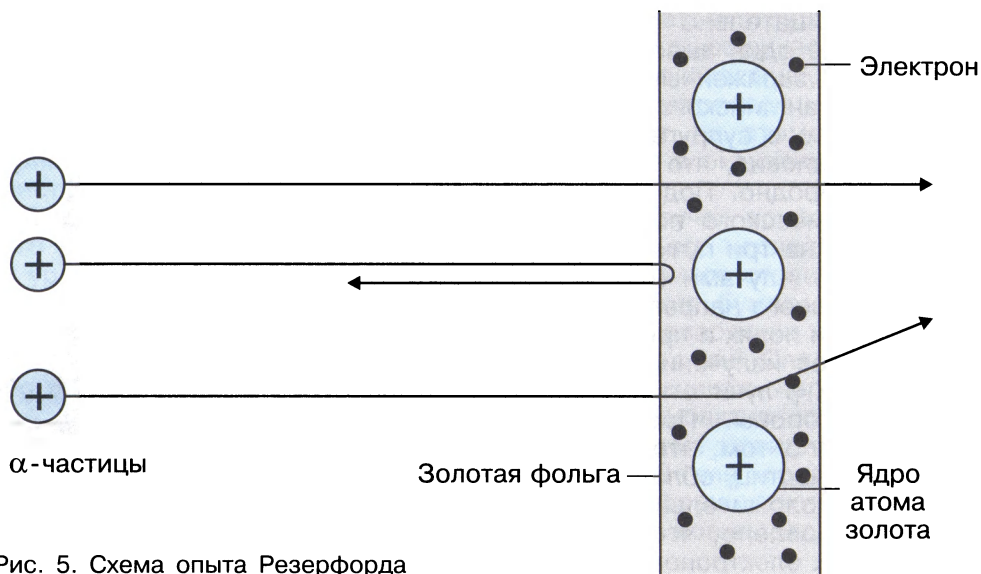


Рис. 5. Схема опыта Резерфорда

Таблица 1

Сравнительная характеристика элементарных частиц

Частица	Условное обозначение	Масса		Заряд	
		г	а. е. м.	Кл	относительный
Протон	${}_1^1p$	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,007277	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1
Нейтрон	${}_0^1n$	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,008665	0	0
Электрон	\bar{e}	$9,10 \cdot 10^{-28}$	0,0005486	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1

Резерфордом было предсказано существование положительно заряженных частиц, входящих в состав атомов, — **протонов** (табл. 1).

Самой «скрытной» оказалась третья из важнейших субатомных частиц, хотя о ее существовании Э. Резерфорд высказывал предположение еще в 1920 г. В 1932 г. Дж. Чедвик проводил опыты по бомбардировке бериллия α -частицами. При этом был получен поток частиц большой проникающей способности, не отклонявшийся в электрическом поле. Как вы понимаете, эти частицы не имели электрического заряда и поэтому были названы **нейтронами** (см. табл. 1).

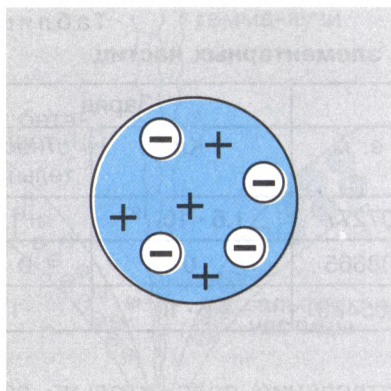
Таким образом, мы выяснили, что атомы химических элементов состоят из трех типов частиц, которые принято называть **элементарными**: протонов, нейтронов и электронов. Каким же образом все они «уживаются» вместе в считавшемся неделимым атоме?

МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ АТОМА

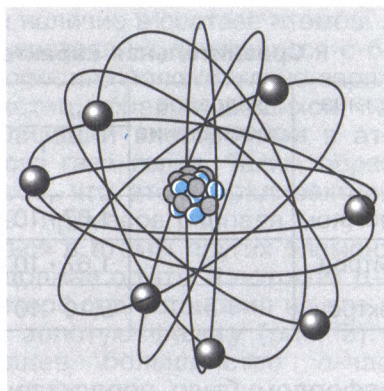
Первой гипотезой строения атома была предложенная Дж. Томсоном в 1904 г. модель, получившая образное название «сливовый пудинг» (рис. 6, а). Атом рассматривался как сферическая положительно заряженная капля, в которую вкраплены отрицательно заряженные электроны. Суммарный положительный и отрицательный заряды в атоме равны по величине, поэтому в целом он электронейтрален. Однако эта модель не получила экспериментального подтверждения.

На основании опытов по бомбардировке золотой фольги α -частицами Э. Резерфорд предположил, что в центре атома находится очень маленькое по размеру положительно заряженное ядро, в котором, однако, сосредоточена большая часть массы атома. Вокруг ядра на значительном удалении вращаются по замкнутым орбитам электроны. Эта модель напоминала движение планет вокруг Солнца и была названа *планетарной* (рис. 6, б).

Планетарная модель строения атома прочно вошла в научный обиход, вы и сейчас нередко встречаете стилизованное изображение атома по Резерфорду. Однако такое строение противоречило законам классической электродинамики: при движении вокруг ядра заряженная частица (электрон) должна была излучать электромагнитные волны, те-



а



б

Рис. 6. Модели строения атома Томсона (а) и Резерфорда (б)

рая при этом энергию, и через 10^{-8} с упасть на ядро. Но ведь этого не происходит! Возникшее противоречие не могло быть разрешено на основе только классических представлений о движении частиц без привлечения радикально новых идей. Именно такие идеи и были выдвинуты в 1913 г. выдающимся датским физиком Н. Бором.

Бор постулировал, что электроны в атомах совершают движение по замкнутым стационарным орбитам, не излучая и не поглощая при этом энергию. Чем больше радиус орбиты, тем больше значение энергии находящегося на ней электрона ($E_1 > E_2 > E_3$ и т. д.). Излучение энергии в виде отдельной порции — **кванта** — происходит только при переходе электрона с одной устойчивой орбиты на другую, расположенную ближе к ядру. Энергия такого кванта электромагнитного излучения равна произведению частоты колебаний (ν) на постоянную Планка (h) и в соответствии с законом сохранения энергии равна разности начальной и конечной энергии электрона:

$$E = E_2 - E_1 = \nu \cdot h$$



Нильс Бор

Электрон может также поглощать отдельную порцию энергии, строго равную энергии перехода с одной стационарной орбиты на другую, более удаленную от ядра. Таким образом, Бор предложил соединить модель Резерфорда с идеей квантов, впервые высказанной М. Планком в 1900 г. Эти представления привели к созданию совершенно нового подхода к описанию частиц микромира — **квантовой механики**. Это наука о строении и свойствах элементарных частиц, ядер, атомов и молекул, об их превращениях и явлениях, сопровождающих

эти превращения. Благодаря новым научным воззрениям удалось объяснить многие явления, понять которые с точки зрения классической физики или механики было невозможно. Например, квантовая механика характеризует частицы микромира как объекты с двойственной природой — *корпускулярно-волновым дуализмом*. Они одновременно проявляют свойства и частицы (имеют массу, некоторые — электрический заряд), и волны (характеризуются частотой колебаний и длиной волны, способны к *дифракции* — огибанию препятствия, *интерференции* — наложению волн друг на друга).

Благодаря квантовой механике удалось ответить на вопрос: как положительно заряженные протоны «уживаются» в ядре атома, а не разлетаются в разные стороны в результате взаимного отталкивания? Именно о строении атомного ядра и пойдет речь в следующем параграфе.



1. Какие открытия в области физики свидетельствовали о сложном строении атома?
2. Помимо электронов, протонов и нейтронов, физикам известно около 200 элементарных частиц. Назовите некоторые из них.
3. Приведите факты, которые свидетельствуют в пользу волновой и корпускулярной природы электрона.
4. Что представляют собой α - и β -частицы, а также γ -излучение, образующиеся при радиоактивном распаде ядер?
5. Учítывая, что α -частицы представляют собой ядра атома гелия, укажите заряд и массовое число этих частиц.
6. В чем принципиальное различие представлений о строении атома Н. Бора и Э. Резерфорда?

§ 4. Строение атомного ядра. Изотопы. Ядерные реакции

СОСТАВ АТОМНОГО ЯДРА

В предыдущем параграфе мы выяснили, что в состав атомного ядра входят элементарные частицы двух типов: протоны и нейтроны. Их называют общим термином **нуклоны**. Как и все объекты микромира, нуклоны обладают корпускулярно-волновым дуализмом.

Как вы уже знаете, протон несет положительный заряд, равный по величине и противоположный по знаку заряду электрона.

Массы протона и нейтрона в первом приближении одинаковы и равны одной атомной единице массы. Поскольку электрон почти в 2000 раз легче нуклона, практически вся масса атома сосредоточена в ядре. Сумму чисел протонов и нейтронов в ядре атома называют **массовым числом** и обозначают символом A .

Очевидно, что сколько протонов содержится в ядре атома, таков и положительный заряд этого ядра. В 1913 г. английский физик Г. Мозли

открыл еще одно очень важное свойство атомов. Он установил, что заряд атомного ядра увеличивается от элемента к элементу на единицу и, самое главное, совпадает с номером элемента в периодической таблице Д. И. Менделеева, т. е. с его **атомным номером Z** . Открытие Мозли имело очень большое значение для современной трактовки периодического закона.

Различные виды атомов принято называть **нуклидами**. Важнейшие характеристики нуклидов — атомный номер и массовое число — обозначают числами слева от символа элемента соответственно подстрочным и надстрочным индексами. Например, атом натрия с атомным номером 11 и массовым числом 23 обозначают так:



Теперь подумайте, чему равна разность между массовым числом и атомным номером элемента. Она совпадает с числом нейтронов в ядре N . Мы получили важное соотношение, которое связывает между собой три характеристики атомного ядра:

$$A = Z + N$$

Почему же большинство ядер химических элементов устойчиво, почему так мирно сосуществуют вместе положительно заряженные протоны? Для начала займемся математикой. Чему равна масса ядра атома фтора ${}^{19}_9\text{F}$? Нетрудно определить, что в его состав входят 9 протонов и 10, т. е. $19 - 9$, нейтронов. Суммируя их массы, получаем

$$9 \cdot 1,007277 + 10 \cdot 1,008665 = 19,152143 \text{ а.е.м.}$$

А теперь посмотрим в периодическую систему. Относительная атомная масса фтора (даже с учетом массы электронов) 18,998403 а.е.м., т. е. на 0,15374 а.е.м. меньше. Разница между вычисленной и экспериментальной массами атома получила название *дефекта массы*. Уменьшению массы ядра соответствует энергия, которая обеспечивает преодоление сил отталкивания между нуклонами, связывает их в единое ядро. Рассчитать эту энергию можно по уравнению Эйнштейна:

$$E = \Delta m \cdot c^2,$$

где Δm — дефект массы; c — скорость света.

Для ядер атомов энергия связи нуклонов огромна. Ее принято измерять в мегаэлектрон-вольтах на один нуклон, причем $1 \text{ МэВ} = 1,602 \times 10^{-13} \text{ Дж}$ (или $\approx 9,6 \cdot 10^{10} \text{ Дж/моль}$). Для фтора, например, энергия связи составляет:

$$\begin{aligned} E &= 0,15374 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot (2,99792 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = 2,30 \cdot 10^{-11} \text{ Дж}, \\ &\text{или } 2,30 \cdot 10^{-11} \text{ Дж/19 нуклонов} = 1,21 \cdot 10^{-12} \text{ Дж/нуклон}, \\ &\text{или } 1,21 \cdot 10^{-12} / 1,602 \cdot 10^{-13} = 7,55 \text{ МэВ/нуклон} \end{aligned}$$

Вот где таится поистине неисчерпаемый источник энергии, так необходимой для человечества! Но можно ли сделать ее доступной? Об этом мы поговорим чуть позже.

ИЗОБАРЫ И ИЗОТОПЫ

Для того чтобы однозначно определить, какому элементу соответствует данный нуклид, достаточно знать число протонов в ядре. Все атомы с шестью протонами — это атомы углерода; если заряд ядра + 17, это атомы хлора. Является ли таким же однозначным соответствие элемента его массовому числу? Оказывается, нет. С одной стороны, массовое число 40 могут иметь атомы различных элементов: ${}^{40}_{18}\text{Ar}$, ${}^{40}_{19}\text{K}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$. Атомы (нуклиды) различных химических элементов, имеющие одинаковые массовые числа, называют **изобарами**.

С другой стороны, атомы (нуклиды) одного и того же элемента могут иметь разные массовые числа. Такие атомы называют **изотопами**. Существуют, например, три различных изотопа водорода: ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$ и ${}^3_1\text{H}$. Кстати, водород — это единственный элемент, изотопы которого имеют собственные названия и даже символы: соответственно протий (H), дейтерий (D) и тритий (T). Нетрудно рассчитать, что в ядре атома протия нет ни одного нейтрона, в ядре атома дейтерия один нейтрон, а в ядре трития два. Ядро трития неустойчиво: его можно получить только искусственно, и оно самопроизвольно распадается, т. е. является радиоактивным.

Углерод представлен двумя стабильными изотопами: ${}^{12}_6\text{C}$ и ${}^{13}_6\text{C}$. Причем их содержание неодинаково: в среднем на каждые 99 атомов углерода ${}^{12}\text{C}$ приходится один атом тяжелого углерода. Где бы на нашей планете мы ни взяли образец вещества, содержащего атомы углерода, соотношение изотопов ${}^{12}\text{C}$ и ${}^{13}\text{C}$ в нем всегда будет равным соответственно 98,89% и 1,11%. В ничтожных количествах в атмосфере содержится радиоактивный изотоп углерода ${}^{14}\text{C}$.

Число стабильных изотопов элемента может быть довольно большим, например у олова их 10. Однако существуют и моноизотопные элементы, к ним относятся, к примеру, фтор и фосфор. В периодической системе элементов приведена относительная атомная масса элемента с учетом распространения в природе всех его изотопов. Рассчитывается она суммированием произведения массы каждого изотопа на его массовую долю в природе (в долях единицы). Если пренебречь дефектом массы, вместо экспериментальной массы изотопа можно воспользоваться его массовым числом:

$$A_r(\text{Э}) = \sum A_i \cdot w_i,$$

где A_i — массовое число данного изотопа; w_i — массовая доля изотопа в природной смеси.

Например, для углерода относительная атомная масса составляет:

$$A_r(\text{C}) = 12 \cdot 0,9889 + 13 \cdot 0,0111 = 12,011$$

ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Вы уже знаете, что нуклоны в ядре атома связаны за счет ядерных сил. Чем больше энергия связи на один нуклон, тем устойчивее ядро. Зависимость устойчивости ядер от массового числа (рис. 7) проходит

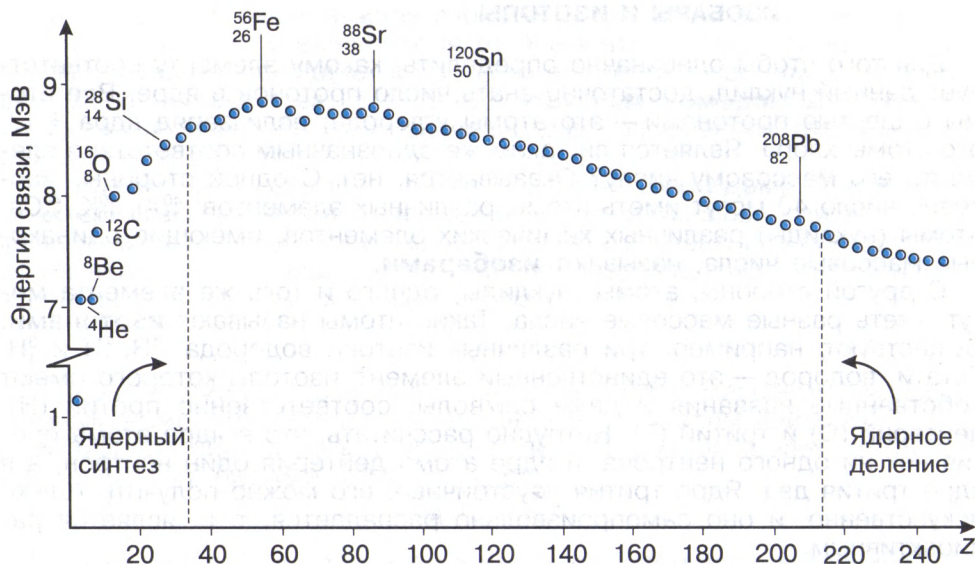
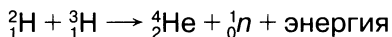


Рис. 7. Зависимость энергии связи нуклонов в ядре от массового числа элемента

через максимум, приходящийся на атом железа (так называемый «железный пик»). Теоретически легкие элементы могут повысить устойчивость своих ядер за счет увеличения массового числа, а тяжелые — путем его уменьшения. Как это происходит?

Один из возможных вариантов увеличения массового числа нуклида — объединение двух ядер в одно, более тяжелое. Но для этого надо преодолеть взаимное отталкивание электронов атома, отталкивание атомных ядер и сблизить нуклоны до расстояния, на котором начинают действовать ядерные силы притяжения. Но это возможно лишь при очень высоких температурах — порядка ста миллионов градусов! Процесс слияния атомных ядер с образованием нового нуклида сопровождается выделением колоссального количества энергии и называется **термоядерным синтезом**. Если вам кажется, что такие фантастические процессы на практике недостижимы, то вы глубоко ошибаетесь. Каждый день мы наблюдаем один из таких процессов и радуемся его результатам. Наше Солнце представляет собой ионизированный газ (*плазму*), где непрерывно осуществляется реакция ядерного синтеза

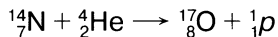


В результате слияния ядер дейтерия и трития образуются ядро атома гелия и нейтрон. Выделяющаяся энергия поддерживает температуру Солнца на уровне сотен миллионов градусов. Часть этой энергии попадает на поверхность Земли, обеспечивая жизнь на нашей планете.

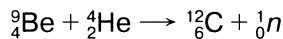
Обратите внимание, что ядерные реакции подчиняются законам сохранения массы и энергии. Суммы атомных номеров Z (нижние индек-

сы) и массовых чисел A (верхние индексы) всех частиц в левой и правой частях схемы реакции равны между собой.

Ядерные реакции вполне возможны и в земных условиях. В 1919 г. Э. Резерфорд впервые осуществил заветную мечту алхимиков: превратил атомы одного химического элемента в атомы другого, а именно атомы азота в атомы кислорода, бомбардируя их α -частицами:



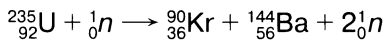
Нейтрон же был открыт Дж. Чедвиком в результате осуществления ядерной реакции



Вы, наверное, обращали внимание на то, что в периодической системе для многих элементов вместо атомной массы в квадратных скобках приведено массовое число наиболее стабильного изотопа. Почему? Дело в том, что атомы таких элементов неустойчивы, их ядра самопроизвольно распадаются на нуклиды с меньшим массовым числом или выделяют элементарные частицы, что, как правило, также сопровождается уменьшением массового числа. Явление самопроизвольного распада атомных ядер, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или электромагнитного излучения, называют **радиоактивностью** (от лат. *radius* — луч). Именно такое явление впервые наблюдал А. Беккерель в опытах с солью урана.

Все элементы, стоящие в периодической системе после висмута, радиоактивны. В результате процессов, называемых **ядерным делением**, атомы таких элементов превращаются в другие, более устойчивые атомы.

Деление атомного ядра может быть вызвано действием на него элементарных частиц, чаще всего нейтронов. Одно из возможных направлений распада ядер урана-235 при этом таково:



Деление каждого ядра урана сопровождается выделением огромного количества энергии, что и является основой современной ядерной энергетики. При ядерном делении 1 кг урана можно получить столько же энергии, сколько при сжигании 2000 т бензина! Человек научился управлять ядерными процессами и обращать их во благо.

Из уравнения деления урана видно, что происходит выделение двух нейтронов, каждый из которых способен «разбить» следующий атом ${}^{235}\text{U}$ (рис. 8). В малом количестве ядерного горючего большая часть нейтронов покидает сферу реакции, и реакция останавливается. Если же масса вещества превы-

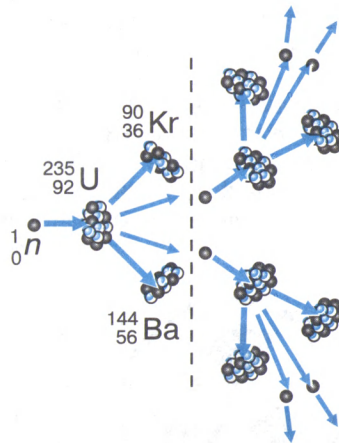
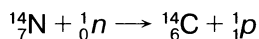


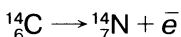
Рис. 8. Цепная ядерная реакция деления урана

шает некоторую величину, называемую *критической массой*, выделяющиеся нейтроны вызывают цепную ядерную реакцию, которая протекает за миллионные доли секунды. Выделяющаяся энергия представляет собой чудовищную разрушительную силу. Речь идет о самом ужасном изобретении прошлого века — ядерном оружии. Так одно и то же явление можно обратить как во благо, так и во вред человечеству.

Радиоактивные изотопы есть и у большинства вполне «мирных» элементов. Например, в углекислом газе атмосферы в очень незначительном количестве содержится радиоактивный изотоп углерода $^{14}_6\text{C}$, образующийся в результате природной ядерной реакции из азота:



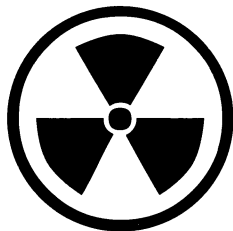
Углерод $^{14}_6\text{C}$ очень медленно распадается с выделением электрона, и снова образуется атом азота:



Если взять, к примеру, 1 г радиоактивного углерода, то половина этого количества подвергнется радиоактивному разложению через 5700 лет (это время называют **периодом полураспада**). Растения в результате фотосинтеза усваивают углекислый газ из воздуха, человек или животное употребляют эти растения в пищу. В живом организме содержание радиоактивного углерода практически постоянно. Если растение или животное погибает, содержание радиоактивного изотопа в его останках постепенно снижается, что позволяет определить возраст археологических находок при помощи кривой распада изотопа $^{14}_6\text{C}$. Этот метод, получивший название *радиоуглеродной геохронологии*, был разработан в середине прошлого века У. Либби, за что ученый был удостоен Нобелевской премии по химии.

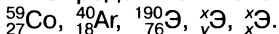
Применение радиоактивных изотопов очень широкое. С их помощью изучают метаболизм веществ в живых организмах, обнаруживают течи и трещины в подземных нефтепроводах, исследуют механизмы химических реакций. Источники радиоактивного излучения являются составной частью приборов для определения плотности почвы, обнаружения дефектов в авиационных двигателях, измерения толщины металлических листов. Всем известно, что большие дозы облучения пагубно влияют на живые клетки. Однако ткани раковых опухолей более чувствительны к действию радиации, чем здоровые. На этом основан такой метод лечения онкологических заболеваний, как радиотерапия.

И все-таки радиация таит в себе большие опасности для всего живого на Земле. Запомните этот предупреждающий знак, обозначающий «Осторожно! Радиоактивность!». Человечество должно проявить максимум ответственности, чтобы по чьему-то злему умыслу, неосторожности или в результате технологической ошибки (вспомните хотя бы страшную черновыльскую трагедию) наша цветущая планета не превратилась в безжизненную пустыню, погруженную в вечную ядерную ночь.





1. Определите число нейтронов в ядрах следующих атомов:



2. Известны три стабильных изотопа магния с массовыми числами 24, 25 и 26. Определите число протонов и нейтронов в ядре каждого изотопа.

3. Рассчитайте среднюю относительную атомную массу меди, если известно, что в природе существуют два стабильных изотопа этого элемента: ^{63}Cu (массовая доля 71,87%) и ^{65}Cu (массовая доля 28,13%).

4. В природе литий представлен двумя стабильными изотопами: ^6Li и ^7Li . Зная, что относительная атомная масса этого элемента 6,941, рассчитайте массовую долю каждого изотопа лития.

5. Могут ли два изотопа иметь: а) одинаковое число нейтронов; б) одинаковое число протонов; в) одинаковые массовые числа? Могут ли два изобара быть атомами одного и того же элемента? Может ли у двух изобаров быть одинаковое число протонов в ядре? Все ответы обоснуйте.

6. Рассчитайте дефект массы ядра атома ^7_3Li (в атомных единицах массы и килограммах).

7. Назовите частицы x , которые образуются в результате ядерных реакций.



8. Рассчитайте энергию связи на один нуклон в ядре атома $^{16}_8\text{O}$, если экспериментальное значение его относительной атомной массы 15,9994.

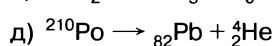
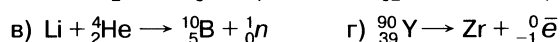
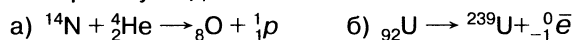
9. Выделяется или поглощается энергия при протекании ядерной реакции $^6_3\text{Li} + ^1_1p \rightarrow ^4_2\text{He} + ^3_2\text{He}$? Дайте ответ, рассчитав дефект массы с использованием экспериментальных значений: $M_r(^6_3\text{Li}) = 6,01513$, $M_r(^1_1p) = 1,00728$, $M_r(^4_2\text{He}) = 4,00260$, $M_r(^3_2\text{He}) = 3,01602$.

10. Бомбардировка изотопа $^{10}_5\text{B}$ нейтронами сопровождается выбросом α -частицы и образованием нового ядра. Запишите уравнение ядерной реакции.

11. Атомное ядро состоит из Z протонов и N нейтронов. Масса свободного нейтрона m_n , свободного протона m_p . Какое из условий выполняется для массы данного ядра $m_{\text{я}}$ и почему?

а) $m_{\text{я}} > Z \cdot m_p + N \cdot m_n$, б) $m_{\text{я}} < Z \cdot m_p + N \cdot m_n$, в) $m_{\text{я}} = Z \cdot m_p + N \cdot m_n$

12. Вставьте пропущенные значения массовых чисел и атомных номеров нуклидов.



§ 5. Состояние электрона в атоме

КОРПУСКУЛЯРНО-ВОЛНОВОЙ ДУАЛИЗМ ЭЛЕКТРОНА

Диаметр атомного ядра значительно меньше размеров самого атома. Если представить атом величиной со стадион «Лужники» в Москве, то ядро атома будет иметь размеры горошины в центре футбольного поля. В соответствии с теорией Бора вокруг ядра атома на неких стационарных орбитах находятся электроны. Именно электрон является третьей важнейшей элементарной частицей, составляющей атомы химических элементов.

Подобно нуклонам, электрон обладает свойствами частицы: несет единичный отрицательный заряд ($-1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), имеет значительно меньшую по сравнению с протоном или нейтроном массу, равную $0,0005486$ а.е.м. ($9,10 \cdot 10^{-28}$ г) (см. табл. 1). Последний факт еще раз свидетельствует о том, что практически вся масса атома сосредоточена в его ядре.

Однако представления об электроне как частице противоречили многим представлениям физики, в частности не объясняли устойчивости атомов.

В учебнике уже было упомянуто имя выдающегося немецкого физика М. Планка. В 1900 г. ученый высказал смелое предположение, что лучистая энергия, в том числе свет, испускается и поглощается не непрерывно, а отдельными порциями (квантами), энергия E которых пропорциональна частоте колебаний ν электромагнитной волны:

$$E = h \cdot \nu, \text{ где } h — \text{постоянная Планка.}$$

Из курса физики вам известно, что частота электромагнитного излучения связана с длиной волны соотношением $\nu = \frac{c}{\lambda}$, где c — скорость света в вакууме; λ — длина волны излучения.

Сопоставив приведенные соотношения с уравнением Эйнштейна

$$E = m \cdot c^2,$$



Макс Планк

можно получить уравнение, связывающее корпускулярные (масса) и волновые (длина волны) свойства кванта света:

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

Иными словами, квант света обладает свойствами как частицы, так и волны — корпускулярно-волновым дуализмом.

В 1924 г. французский физик Л. де Бройль предложил распространить корпускулярно-волновую теорию на все материальные объекты, в том числе на электрон. В том случае, если размеры тела оказываются несравнимо больше расчетной длины волны при его движении,

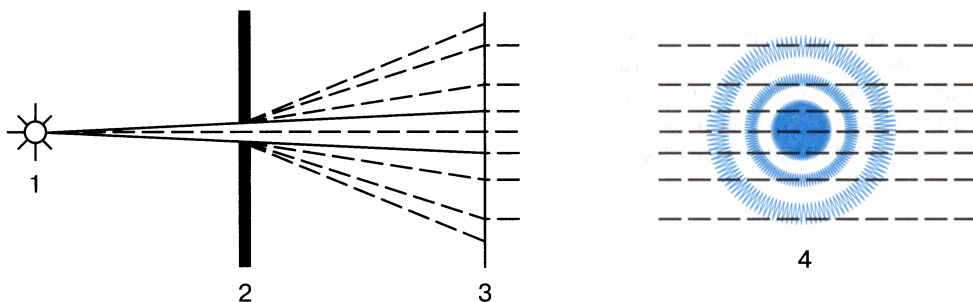


Рис. 9. Схема дифракции электронов на кристалле:
1 — источник электронов; 2 — кристалл; 3 — экран; 4 — электронограмма

волновые свойства обнаружить практически невозможно. Поэтому свойства объектов макромира прекрасно описывает классическая механика. Иное дело — частицы микромира. Для электрона массой $9,10 \cdot 10^{-31}$ кг, движущегося со скоростью 10^6 м/с, длина волны де Бройля составляет:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/с}}{9,10 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 10^6 \text{ м/с}} = 7,28 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

В данном случае длина волны имеет тот же порядок, что и размеры электрона, поэтому его волновые свойства можно зафиксировать.

О том, как физики восприняли гипотезу де Бройля, достаточно красноречиво свидетельствует письмо Эйнштейна к Макс Борну, в котором, в частности, говорится о диссертации де Бройля: «Прочтите ее! Хотя и кажется, что ее писал сумасшедший, написана она солидно». Однако критерий истины в науке — эксперимент — уже в 1927 г. подтвердил обоснованность идеи о корпускулярно-волновой природе электронов. Американские физики К. Дэвиссон и Л. Джермер и независимо от них английский физик Дж. Томсон открыли дифракцию (огибание препятствий) электронов на кристаллах (рис. 9).

ПОНЯТИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОРБИТАЛИ

Одним из проявлений волновых свойств элементарных частиц является ограниченная применимость к ним некоторых понятий классической механики, например: координата (положение в пространстве), скорость и импульс (произведение массы частицы на ее скорость). Если в макромире, зная начальные координаты и импульс тела, можно однозначно определить его положение в любой момент времени, то в микромире можно вычислить лишь *вероятность* нахождения частицы в определенном объеме пространства. Это связано с тем, что волновое движение (распространение) есть движение по всему объему пространства, занимаемому волной.

Проанализировав особенности движения элементарных частиц, немецкий физик В. Гейзенберг в 1927 г. пришел к выводу, что одновре-

менно точно определить координаты электрона и его импульс принципиально невозможно. Чем точнее мы знаем положение электрона (допустим, координату x с разбросом Δx), тем с меньшей определенностью можно определить проекцию его импульса на ту же ось (Δp_x). Гейзенбергу удалось найти математическое выражение для своего вывода, названного **принципом неопределенности Гейзенберга**:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Для иллюстрации явлений микромира трудно найти подходящие аналогии в привычном для нас мире. Принцип неопределенности Гейзенберга весьма приблизительно можно сопоставить со следующей ситуацией. Автомашина движется из точки A в точку B , расположенные в разных районах большого города. Чтобы рассчитать время пути, необходимо расстояние между точками разделить на скорость автомобиля. Однако чем точнее мы будем знать скорость в данный момент времени, тем с большей погрешностью рассчитаем время: ведь в это мгновение автомобиль может притормозить на перекрестке или вообще стоять перед светофором. Чем больше будет промежуток времени, за который мы определяем среднюю скорость автомобиля, тем с большей точностью сможем спрогнозировать время прибытия в точку B .

Теория строения атома Бора не могла описать движение электрона какой-либо орбитой, траекторией, она лишь оценивала большую или меньшую вероятность пребывания электрона в данной области пространства. Электрон в атоме можно представить в виде объемного облака с различной плотностью отрицательного заряда. Если мы ограничим воображаемой поверхностью ту область пространства вокруг ядра, которая заключает в себе 95% электронной плотности, то получим некоторую объемную геометрическую фигуру, внутри которой вероятность встретить электрон составляет 95%.

! Пространство вокруг атомного ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называют **орбиталью**.

Часто на концертах поп-групп лазерный луч рисует на сцене причудливый узор. Человеческий глаз не может проследить движение светящейся точки: она перемещается с большой скоростью. Совокупность этих перемещений мы воспринимаем как единую картинку — область пространства, где в данный момент может находиться лазерный зайчик. Если выключить лазер, картинка исчезнет.

Существует четыре типа электронных орбиталей, отличающиеся друг от друга по форме и энергии. Их обозначают буквами английского алфавита: s , p , d и f .

Форма s -орбитали сферическая; электронная плотность увеличивается по мере приближения к ядру. Однако в центре сферы вероятность встретить электрон равна нулю: там находится ядро атома. Данную точку называют **узлом** орбитали.

Форма p -орбитали напоминает объемную восьмерку или гантель. Нетрудно догадаться, что узел p -орбитали находится в точке соприкосновения полусфер восьмерки.

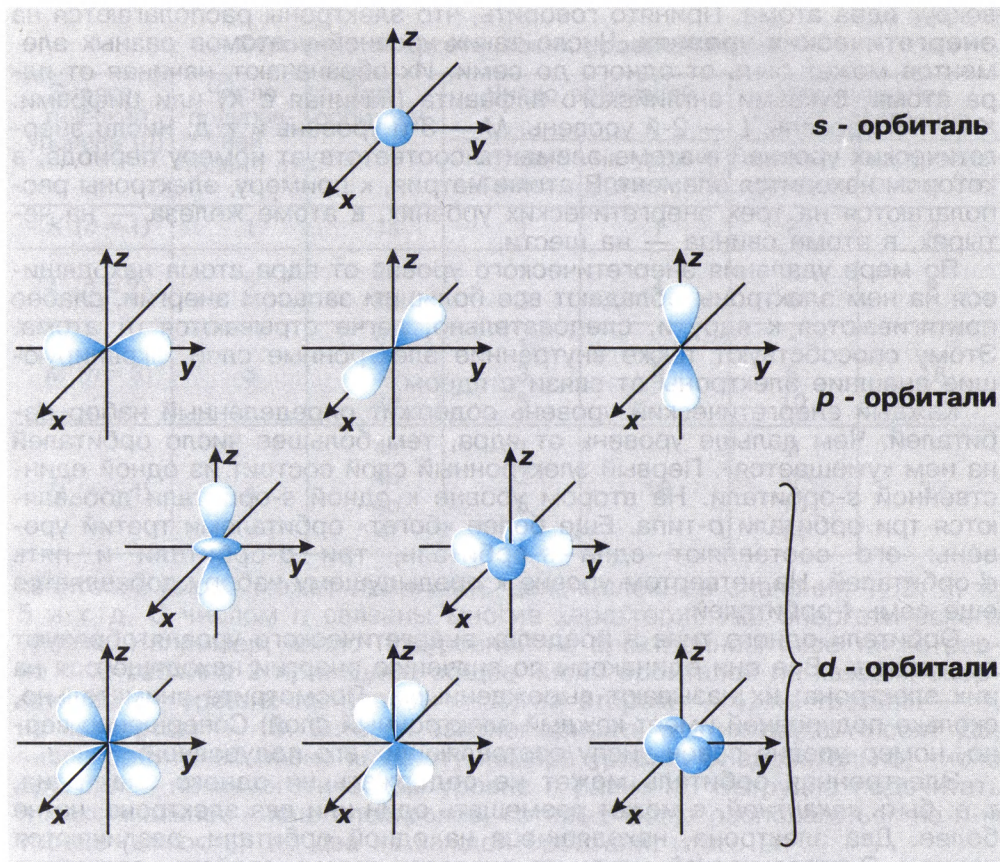


Рис. 10. Форма и ориентация в пространстве s -, p - и d -орбиталей

Более сложную форму имеют орбитали, относящиеся к d -типу. Большинство из них представляет собой две объемные восьмерки со взаимно перпендикулярными осями, в точке их пересечения находится узел орбитали (ядро атома) (рис. 10).

Форма орбиталей f -типа еще более сложна, и мы не будем приводить ее изображение.

СОСТОЯНИЕ ЭЛЕКТРОНА В АТОМЕ. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Вы знаете, что заряд атомного ядра определяется числом содержащихся в нем протонов и соответствует порядковому номеру элемента в периодической системе. Поскольку атом является электронейтральной частицей, число электронов в электронной оболочке равно числу протонов. Как же устроена электронная оболочка атома?

Близкие по энергии электроны составляют единый электронный слой

вокруг ядра атома. Принято говорить, что электроны располагаются на **энергетических уровнях**. Число таких уровней у атомов разных элементов может быть от одного до семи. Их обозначают, начиная от ядра атома, буквами английского алфавита (начиная с *K*) или цифрами: *K* — 1-й уровень, *L* — 2-й уровень, *M* — 3-й уровень и т. д. Число энергетических уровней в атоме элемента соответствует номеру периода, в котором находится элемент. В атоме натрия, к примеру, электроны располагаются на трех энергетических уровнях, в атоме железа — на четырех, в атоме свинца — на шести.

По мере удаления энергетического уровня от ядра атома находящиеся на нем электроны обладают все большим запасом энергии, слабее притягиваются к ядру и, следовательно, легче отрываются от атома. Этому способствуют также внутренние электронные слои, экранирующие внешние электроны от связи с ядром.

Каждый энергетический уровень содержит определенный набор орбиталей. Чем дальше уровень от ядра, тем большее число орбиталей на нем «умещается». Первый электронный слой состоит из одной-единственной *s*-орбитали. На втором уровне к одной *s*-орбитали добавляются три орбитали *p*-типа. Еще более «богат» орбиталями третий уровень: его составляют одна *s*-орбиталь, три *p*-орбитали и пять *d*-орбиталей. На четвертом уровне к предыдущему набору добавляется еще семь *f*-орбиталей.

Орбитали одного типа в пределах энергетического уровня образуют *подуровень*. Все они одинаковы по значению энергии находящегося на них электрона; их называют вырожденными. Посмотрите внимательно, сколько подуровней имеет каждый электронный слой. Совершенно верно, номер уровня равен числу составляющих его подуровней.

Электронная орбиталь может не содержать ни одного электрона, т. е. быть *вакантной*, а может размещать один или два электрона, но не более. Два электрона, находящиеся на одной орбитали, различаются *спином*. В классической механике аналогии такому свойству электрона нет. В науке спином называют собственный момент количества движения электрона. Со спином электрона связан его магнитный момент, расщепление спектральных линий атома в магнитном поле, порядок заполнения орбиталей одного подуровня и явление ферромагнетизма.

Если представить себе изолированный от атома поток электронов, то каждый из них, как близнец, похож на все остальные, они совершенно ничем не различаются. Но стоит только электронам занять свои места в электронной оболочке атома, каждый из них получает свой «адрес», свою «прописку». Точно так же все черные пешки вне шахматной доски совершенно одинаковы. Но как только их размещают на шахматной доске, каждая из них становится индивидуальностью: *e2*, *g3* или *c5*. Только «адрес» (точнее, состояние) электрона в атоме больше похож на почтовый. Он состоит из четырех чисел, каждое из которых все более уточняет положение электрона в электронной оболочке. Эти четыре параметра называют **квантовыми числами**.

Первое квантовое число *n* является **главным**. Оно обозначает номер энергетического уровня, на котором расположен электрон. Главное

Строение энергетических уровней атома

Энергетический уровень (n)	Число подуровней (равно n)	Тип орбитали	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
			на подуровне	на уровне (равно n^2)	на подуровне	на уровне (равно $2n^2$)
$K (n = 1)$	1	1s	1	1	2	2
$L (n = 2)$	2	2s 2p	1 3	4	2 6	8
$M (n = 3)$	3	3s 3p 3d	1 3 5	9	2 6 10	18
$N (n = 4)$	4	4s 4p 4d 4f	1 3 5 7	16	2 6 10 14	32

квантовое число может принимать целочисленные значения 1, 2, 3, 4, 5 и т. д. С числом n связаны многие характеристики энергетического уровня. Например, число подуровней на электронном слое также равно n . В таблице 2 приведено общее число орбиталей на каждом энергетическом уровне: на первом — 1, на втором — 4, на третьем — 9, на четвертом — 16. Есть ли закономерность в этих парах чисел? Да, число орбиталей равно квадрату номера уровня. Следовательно, число орбиталей на энергетическом уровне n равно n^2 . Нетрудно подсчитать и максимальное число электронов, которые могут располагаться на n -м уровне (емкость): по два на каждой орбитали, итого $2n^2$.

Второе квантовое число l называют побочным или **орбитальным**. Оно обозначает тип орбитали, на которой расположен электрон. Для энергетического уровня n оно может принимать неотрицательные целые значения от 0 до $n - 1$ и связано с главным квантовым числом. Число $l = 0$ соответствует s -орбитали, $l = 1$ — p -орбитали, $l = 2$ — d -орбитали, $l = 3$ — орбитали f -типа. Например, для третьего энергетического уровня ($n = 3$) l принимает значения от 0 до $n - 1$, т. е. $l = 0$, $l = 1$, $l = 2$. Следовательно, третий уровень составляют орбитали s -, p - и d -типа.

Информацию о том, на какой именно орбитали подуровня расположен электрон, несет **магнитное** квантовое число m . Для каждого типа орбиталей оно принимает значения от $-l$ до $+l$. Например, число $l = 3$ соответствует f -орбитали. Магнитное квантовое число может принимать значения -3 , -2 , -1 , 0 , $+1$, $+2$, $+3$, т. е. семь различных значений. Вы знаете, что f -орбиталей на подуровне именно семь.

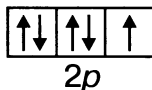
Предположим, для двух электронов в атоме главные квантовые числа n одинаковы и равны 3. Это означает, что оба электрона находятся на третьем энергетическом уровне. Совпадают и орбитальные кванто-

вые числа: они равны 1. Вывод: оба электрона находятся на орбиталях p -типа. Оба этих электрона характеризуются одинаковым значением магнитного квантового числа $m = -1$, т. е. расположены они на одной и той же p -орбитали. Но ведь это разные электроны. Чем же они отличаются друг от друга? Тем самым таинственным спином, который характеризуется четвертым, последним квантовым числом — **СПИНОВЫМ**. Спиновое квантовое число обозначают символом m_s ; оно может принимать только два значения: $-\frac{1}{2}$ и $+\frac{1}{2}$. Поскольку рассматриваемые электроны расположены на одной и той же орбитали, спин у них обязательно разный, следовательно, различаются они значением спинового квантового числа.

Последний пример проиллюстрировал один из важнейших принципов, в соответствии с которым происходит заполнение атомных орбиталей электронами. Но об этом мы поговорим в следующем параграфе.



1. Рассчитайте длину волны, которая соответствует α -частице массой $6,64 \cdot 10^{-27}$ кг, движущейся со скоростью $7 \cdot 10^4$ м/с.
2. Какие орбитали и в каком количестве составляют третий энергетический уровень атома? Сколько электронов может располагаться на каждом из подуровней данного уровня?
3. Охарактеризуйте состояние в атоме электрона с набором квантовых чисел $n = 4$, $l = 1$, $m = 0$, $m_s = +\frac{1}{2}$.
4. Может ли электрон характеризоваться следующими наборами квантовых чисел:
 - а) $n = 1$, $l = 2$, $m = -1$, $m_s = -\frac{1}{2}$;
 - б) $n = 2$, $l = 0$, $m = 0$, $m_s = -\frac{1}{2}$;
 - в) $n = 3$, $l = 0$, $m = 1$, $m_s = +\frac{1}{2}$;
 - г) $n = 4$, $l = 3$, $m = -3$, $m_s = +\frac{1}{2}$?
5. Назовите два энергетических уровня, максимальное число электронов на которых различается в 2,25 раза.
6. Охарактеризуйте каждый из пяти электронов $2p$ -подуровня набором из четырех квантовых чисел.



7. Назовите общее число электронов, содержащихся в каждой из частиц: а) Cu ; б) Al^{3+} ; в) F^- ; г) CO_2 ; д) SO_4^{2-} ; е) NH_4^+ .
8. Какова форма электронного облака, занимающего орбиталь:
 - а) с главным квантовым числом, равным 1;
 - б) с орбитальным квантовым числом, равным 0;
 - в) с орбитальным квантовым числом, равным 2?

§ 6. Строение электронных оболочек атомов

ПРАВИЛА ЗАПОЛНЕНИЯ ОРБИТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОНАМИ

Представьте себе ядро атома некоторого элемента, допустим натрия. Число протонов в нем равно 11, следовательно, положительный заряд ядра равен $+11$. Для того чтобы превратить ядро атома натрия в атом, необходимо добавить 11 электронов. Предположим, эти электроны поступают в электронную оболочку по очереди по одному. Как она будет заполняться? Электроны будут занимать орбитали трех имеющихся у атома натрия энергетических уровней. Последовательность заполнения орбиталей электронами определяется несколькими правилами, или принципами.

Принцип минимума энергии заключается в том, что электроны занимают наиболее энергетически выгодную орбиталь, на которой имеется хотя бы одно свободное место. Вы знаете, что по мере удаления энергетического уровня от ядра его орбитали становятся менее привлекательными для электрона. В пределах одного электронного слоя наименьшим значением энергии электрон обладает, находясь на s -орбитали, далее следуют орбитали p -, d -, наконец, f -типа (рис. 11).

Второе правило называют **принципом (запретом) Паули**. Формулируется оно предельно лаконично: *в атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковым набором всех четырех квантовых чисел*. А это значит, что на одной орбитали **не может** располагаться более двух электронов, да и те должны обязательно различаться спиновым квантовым числом.

Как уже было сказано, орбитали одного подуровня обладают одинаковым значением энергии. В какой последовательности происходит их заполнение электронами?

На этот вопрос дает ответ **правило Хунда**: *при заполнении орбиталей одного подуровня суммарный спин находящихся на них электронов должен быть максимален*. Это означает, что сначала на вырожденные по энергии орбитали попадает по одному электрону с одинаковыми спинами, и только после этого происхо-

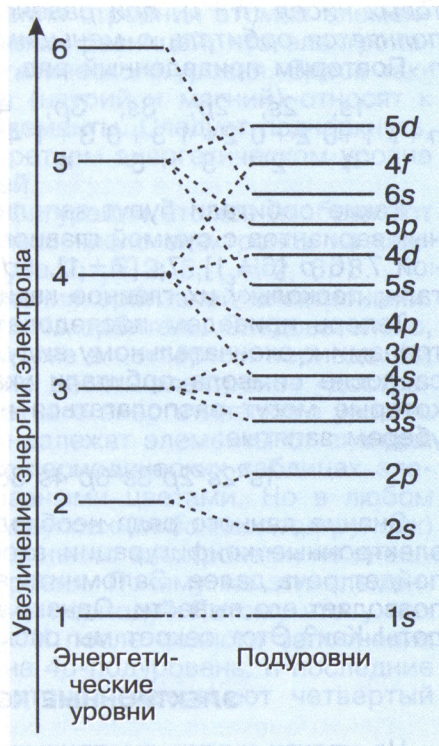


Рис. 11. Энергетическая диаграмма электронных уровней и подуровней

дит окончательное заполнение орбиталей электронами с противоположными спинами.

Прежде чем сформулировать последнее правило, попробуем расположить орбитали в порядке увеличения энергии, т. е. в порядке их заполнения электронами. Цифрой перед символом орбитали обозначим номер энергетического уровня, на котором эта орбиталь расположена. Получится следующий ряд: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, \dots$. По логике следующими в этом ряду должны располагаться $3d$ -орбитали, но... На этом стройный порядок нарушается. Оказывается, что $4s$ -орбитали энергетически более выгодны для электрона, чем $3d$! Посмотрите на диаграмму, представленную на рисунке 12. Происходит как бы внедрение орбитали четвертого уровня между $3p$ - и $3d$ -подуровнями. Дальше больше. Между орбиталями четвертого уровня появляются орбитали пятого и даже шестого уровня. Общая последовательность такова:

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, \dots$

Как же ее можно запомнить? В этом случае нам поможет последнее правило, называемое **правилом Клечковского**: *электроны заполняют орбитали в порядке увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$), при равенстве этой суммы в первую очередь заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа n* . Повторим приведенный ряд, подписав снизу расчет суммы $n + l$:

$1s,$	$2s,$	$2p,$	$3s,$	$3p,$	$4s,$	$3d,$	$4p,$	$5s,$	$4d,$	$5p,$	$6s,$	$4f$	
$n+l$	$1+0$	$2+0$	$2+1$	$3+0$	$3+1$	$4+0$	$3+2$	$4+1$	$5+0$	$4+2$	$5+1$	$6+0$	$4+3$
	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7

Какие орбитали будут заполняться после $4f$ -подуровня? Из возможных вариантов с суммой главного и орбитального квантовых чисел, равной 7 ($6p$ [$6 + 1$], $7s$ [$7 + 1$], $5d$ [$5 + 2$]), предпочтение имеют $5d$ -орбитали, поскольку их главное квантовое число наименьшее.

Теперь приведем последовательность заполнения орбиталей электронами к окончательному виду. Для этого в виде надстрочного индекса после символа орбитали укажем максимальное число электронов, которые могут располагаться на данном подуровне, и для краткости уберем запятые:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} \dots$

Знание данного ряда необходимо для того, чтобы верно изображать электронные конфигурации атома или иона любого элемента, о чем пойдет речь далее. Запомнить этот ряд сложно. Правило Клечковского позволяет его вывести. Однако данную последовательность можно *увидеть*! Как? Этот секрет мы раскроем в самом конце параграфа.

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ И ИОНОВ

На уроках химии вы привыкли отображать состав веществ с помощью формул. Оказывается, формулами можно изображать и строение электронных оболочек атомов химических элементов. Более точно их

называют **электронными формулами** (*конфигурациями*) атомов. Написать электронную формулу атома очень просто, если перед вами есть ряд заполнения орбиталей электронами. Прежде всего необходимо определить, сколько электронов содержит атом. (Как вы помните, число электронов соответствует порядковому номеру элемента в периодической системе.) Затем взять воображаемые ножницы и отрезать от указанного ряда участок, содержащий нужное число электронов. Правый отрезок отбрасывают, а левый как раз и представляет собой электронную конфигурацию атома.

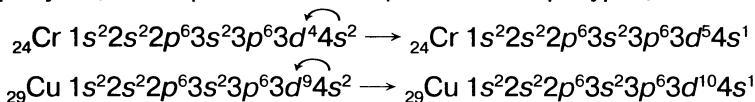
У элементов первого периода — водорода и гелия — заполняется единственная $1s$ -орбиталь, которая вмещает максимум два электрона. Именно поэтому в первом периоде всего два элемента. Поскольку у водорода и гелия заполняется орбиталь s -типа, эти элементы относят к s -семейству (или к семейству s -элементов). Второй период также начинается с s -элементов: лития и бериллия. Но атомы элементов этого периода имеют также второй энергетический уровень с тремя p -орбиталями, которые в общей сложности вмещают шесть электронов. Последовательное заполнение этих орбиталей происходит у атомов шести p -элементов второго периода: бора, углерода, азота, кислорода, фтора, неона. Третий период с точки зрения строения атомов элементов в точности повторяет второй с той лишь разницей, что электронами заполняются орбитали третьего энергетического уровня. Здесь также всего восемь элементов, из них два (натрий и магний) относят к s -семейству, остальные шесть — это p -элементы. Следует подчеркнуть, что атомы элементов этого периода на третьем энергетическом уровне имеют также пять свободных d -орбиталей.

В некоторых случаях электронные конфигурации атомов изображают сокращенными формулами, указывая только число электронов на каждом энергетическом уровне, например: ${}_2\text{He } 2; {}_7\text{N } 2, 5; {}_{13}\text{Al } 2, 8, 3$.

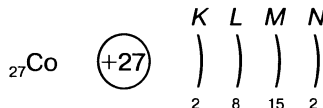
Взгляните внимательно на ряд заполнения орбиталей электронами. После $3p$ -подуровня начинает заполняться $4s$ -орбиталь. Следовательно, соответствующие элементы расположены уже в четвертом периоде. Их два: калий и кальций. А вот последующие десять электронов «достраивают» $3d$ -подуровень *предвнешнего*, третьего энергетического уровня. Как вы думаете, к какому семейству принадлежат элементы от скандия до цинка? Это d -элементы. В некоторых периодических таблицах элементы различных семейств выделяют разными цветами. Но в любом случае все d -элементы расположены в Б-группах (*побочных подгруппах*) именно потому, что у них происходит заполнение электронами не внешнего, а предвнешнего энергетического уровня. Почему же эти элементы относят к четвертому, а не к третьему периоду? Потому что у них не три, а четыре энергетических уровня. И после полного заполнения пяти $3d$ -орбиталей электроны попадают на $4p$ -подуровень, и последние шесть p -элементов (от галлия до криптона) завершают четвертый период.

Обратите внимание на «аномальное» распределение электронов у атомов хрома и меди. Почему на $4s$ -орбиталях становится на один электрон меньше, а на $3d$ -орбиталях — соответственно больше? Такой

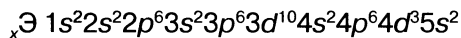
«перескок» электрона объясняется большей энергетической устойчивостью образующихся при этом электронных конфигураций $3d^5$ и $3d^{10}$:



Для элементов больших периодов также можно записывать сокращенные электронные формулы, например: ${}_{23}\text{V } 2, 8, 11, 2$; ${}_{34}\text{Se } 2, 8, 18, 6$. Иногда их представляют в графическом виде:



Очевидно, что сумма числа электронов в атоме равна его атомному номеру. Значит, мы без труда сможем решить обратную задачу — определить элемент по его электронной конфигурации, например, элемент пятого периода:



Сумма числа электронов (верхние индексы) атома этого элемента равна 41 — это ниобий ${}_{41}\text{Nb}$.

По сокращенной конфигурации определить элемент еще проще: ${}_x\text{Э } 2, 8, 18, 18, 3$ — это индий ${}_{49}\text{In}$. Попробуйте сами определить, к каким семействам принадлежат ниобий и индий.

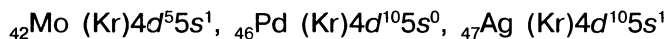
Потренируйтесь в составлении электронных конфигураций элементов пятого периода: они аналогичны формулам элементов четвертого периода. Обратите внимание на три момента.

1. Подобно хрому, у его аналога в пятом периоде (молибдена) наблюдается «провал» электрона: ${}_{42}\text{Mo } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$.

2. У атома палладия на $4d$ -орбиталь перескакивают сразу два $5s$ -электрона. Поразительная ситуация: на внешнем энергетическом уровне атома палладия нет ни одного электрона!

3. У серебра, подобно меди, $4d$ -подуровень заполнен полностью в результате перехода на него одного электрона с $5s$ -орбитали.

Чем больше атомный номер элемента, тем длиннее его электронная конфигурация. Но строение внутренних энергетических уровней от элемента к элементу не изменяется, оно полностью повторяет конфигурацию атома ближайшего инертного газа. Поэтому запись формул упомянутых выше молибдена, палладия и серебра можно сократить, указывая только заполняющиеся подуровни внешнего и предвнешнего (для d -элементов) уровней:



Для p -элементов полностью заполненный d -подуровень обычно не указывают: ${}_{51}\text{Sb } (\text{Kr}) 5s^2 5p^3$.

С помощью формулы изображают электронную конфигурацию не только электронейтральных атомов, но и простых ионов. Для того что-

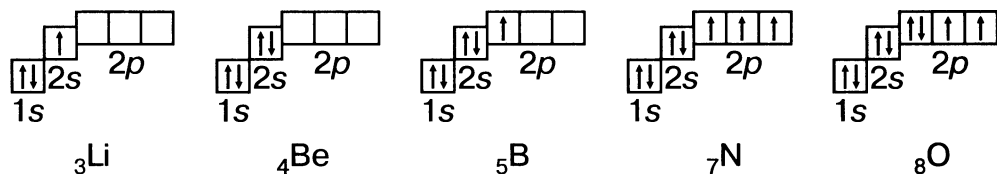
бы превратиться в ион, атом должен либо отдать один или несколько своих электронов (наименее прочно связанных с ядром), либо присоединить электроны других атомов. В том и другом случае общее число электронов в ионе отличается от числа электронов в атоме, но все они располагаются по орбиталям в полном соответствии с уже изученными принципами. Например, ион Ca^{2+} содержит на два электрона меньше, чем атом кальция, т. е. $20 - 2 = 18$. Расположив их по орбиталям в соответствии с принципом минимума энергии, получим электронную формулу иона ${}_{20}\text{Ca}^{2+} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, совершенно аналогичную конфигурации благородного газа аргона: ведь его атомы также содержат по 18 электронов.

Ион F^- содержит на один электрон больше по сравнению с атомом фтора, т. е. $9 + 1 = 10$. Ровно столько же электронов в атоме благородного газа неона, следовательно, их электронные конфигурации также будут одинаковы: ${}_{9}\text{F}^- 1s^2 2s^2 2p^6$.

Изображение электронной конфигурации атома в виде формулы имеет один недостаток: по ней трудно определить число неспаренных электронов на орбиталях с одинаковым значением энергии. Поэтому для большей наглядности строение электронной оболочки можно изображать графически с помощью так называемых *квантовых ячеек*. Каждую орбиталь изображают в виде квадратика (он-то и называется квантовой ячейкой), а электрон обозначают стрелкой. Для электронов, имеющих противоположные спины, стрелки направлены в разные стороны. Электронные конфигурации атомов водорода и гелия в графическом изображении выглядят следующим образом:



Если атом содержит больше одного энергетического уровня, квантовые ячейки размещают по диагонали, что символизирует увеличение энергии находящихся на них электронов. Поэтому орбитали одного подуровня располагают горизонтально. Ниже изображены электронные конфигурации атомов лития, бериллия, бора, азота и кислорода. Обратите внимание на то, что в соответствии с правилом Хунда орбитали одного подуровня заполняются сначала по одной электронами с параллельными спинами (азот), затем происходит спаривание электронов (кислород):



Конечно, для того чтобы верно изобразить квантовые ячейки, нужно знать ряд заполнения орбиталей электронами. И теперь обещанный секрет: как можно без труда увидеть этот ряд. Для этого вам понадобится

ся периодическая таблица, желательна с цветным обозначением символов элементов различных электронных семейств.

В первом периоде два элемента — водород и гелий. Заполняется s -орбиталь первого энергетического уровня. Начало ряда положено: $1s^2$. Второй период также начинается с двух s -элементов. Продолжаем ряд: $1s^2 2s^2$. Далее следует группа из шести p -элементов: $1s^2 2s^2 2p^6$. Второй период закончен. Переходим к третьему. В его начале снова два s -элемента: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, за которыми следуют шесть элементов p -семейства — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. В четвертом периоде после s -элементов калия и кальция ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$) следует блок из десяти элементов побочных подгрупп: это d -элементы. Как вы знаете, у них заполняется предвнешний (т. е. третий) d -электронный подуровень: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. После полного его заполнения (у цинка) вновь следует шесть p -элементов: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$. Таким образом, продвигаясь по периодической таблице, можно восстановить всю последовательность заполнения орбиталей.

Вы еще раз убедились в том, как тесно связаны между собой строение атомов и периодическая система химических элементов. Подробнее эта связь будет рассмотрена в следующем параграфе.



1. Почему в больших периодах периодической системы число d -элементов равно именно десяти?
2. Расположите орбитали в порядке заполнения их электронами: $4p$, $4d$, $4f$, $5s$, $5p$, $6s$.
3. Запишите полные электронные конфигурации атомов бора, кремния, селена, ванадия, иттрия, висмута.
4. Укажите атомные номера элементов, валентные электроны которых (т. е. электроны, принимающие участие в образовании химической связи) имеют конфигурации: а) $2s^2 2p^4$; б) $3d^7 4s^2$; в) $4d^{10} 5s^1$; г) $5s^1$; д) $4d^4 5s^1$; е) $4f^7 5d^1 6s^2$.
5. Запишите электронные конфигурации атомов углерода, хлора, фосфора и серы в основном состоянии. Чему равно число неспаренных электронов у атомов данных элементов?
6. Назовите элементы, имеющие следующие электронные конфигурации валентных электронов: а) $2s^2 2p^1$; б) $5s^2 5p^1$; в) $4d^6 5s^2$; г) $3d^8 4s^2$; д) $6s^1$; е) $4d^{10} 5s^2$.
7. Составьте электронные конфигурации следующих ионов: а) Al^{3+} ; б) I^- ; в) Mn^{2+} ; г) S^{2-} ; д) Sr^{2+} .
8. Укажите не менее четырех ионов, электронные конфигурации которых совпадают с конфигурацией атома аргона.
9. Как определяют принадлежность химического элемента к тому или иному электронному семейству? Определите, к каким семействам относят элементы He, Ca, Ti, W, U, Fr, Rn, Pu.
10. Изобразите графически электронные конфигурации атомов натрия, азота, кремния, галлия.
11. Расположите орбитали в порядке увеличения энергии находящегося на них электрона: $5d$, $2s$, $3p$, $1s$, $4s$.

§ 7. Периодический закон и строение атома. Современные представления о периодичности свойств элементов

ПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТА В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ И СТРОЕНИЕ АТОМА

Периодический закон и строение атома... Вам не кажется странным, что два великих открытия поставлены рядом, хотя их разделяет без малого 50 лет? Периодический закон был сформулирован Д. И. Менделеевым в 1869 г., когда об истинном строении атома химии не имели ни малейшего представления. Но в этом и заключается еще одно свидетельство гениальности великого русского ученого, его дара научного предвидения. Выдающиеся личностные качества позволили Дмитрию Ивановичу Менделееву сформулировать закономерности изменения свойств химических элементов, однозначно связанные со строением электронных оболочек атомов, задолго до открытия сложного строения самого атома!

Уязвимым моментом найденной Д. И. Менделеевым закономерности сразу после ее открытия было объяснение *причины* циклического повторения свойств элементов с увеличением относительной атомной массы их атомов. Более того, несколько пар элементов расположено в периодической системе с нарушением увеличения атомной массы. Например, аргон с относительной атомной массой 39,948 занимает 18-е место, а калий ($A_r = 39,102$) имеет порядковый номер 19. Однако поместить аргон в подгруппу щелочных металлов, а калий к благородным газам — значит разрушить идею периодичности.

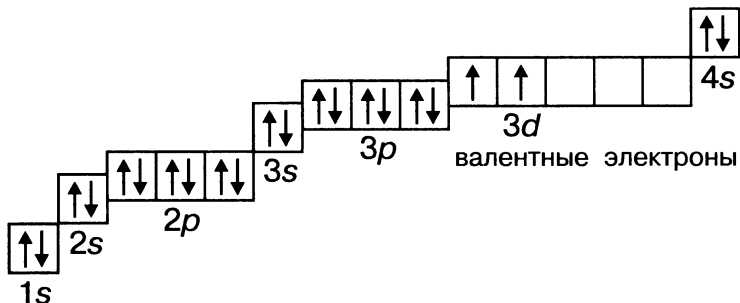
Только с открытием строения атомного ядра и установлением физического смысла порядкового (атомного) номера элемента стало понятно, что элементы в периодической системе расположены *в порядке увеличения положительного заряда их атомных ядер*. С этой точки зрения никакого нарушения в последовательности элементов ${}_{18}\text{Ar} - {}_{19}\text{K}$, ${}_{27}\text{Co} - {}_{28}\text{Ni}$, ${}_{52}\text{Te} - {}_{53}\text{I}$, ${}_{90}\text{Th} - {}_{91}\text{Pa}$ не существует. Следовательно, современная трактовка периодического закона звучит следующим образом:

! Свойства химических элементов и образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда их атомных ядер.

Однако остается открытым главный вопрос. От элемента к элементу наблюдается монотонное возрастание заряда ядер атомов на единицу. Почему же свойства элементов изменяются скачкообразно: в периоде наблюдается постепенное ослабление металлических и усиление неметаллических свойств, каждый период (кроме первого) начинается щелочным металлом, завершается благородным газом, затем снова следует резкий переход к типичному металлу?

Для ответа на этот вопрос вспомним, что свойства элемента и его соединений определяются прежде всего строением внешнего энергетического уровня. Электроны расположенных глубже слоев не участвуют в образовании химических связей, их «оберегают» от этого внешние

электроны, называемые **валентными**. У элементов Б-групп к валентным, помимо внешних электронов, относятся также электроны заполняющихся *d*-орбиталей. Ведь этот подуровень только формально можно считать предвнешним. Энергетически менее выгодные для электрона *3d*-орбитали начинают заполняться только после *4s*-подуровня, что наглядно демонстрирует электронная конфигурация, например, атома титана:



Таким образом, истинная причина сходства свойств химических элементов заключается в **периодическом повторении электронной конфигурации валентных электронов**, проще говоря, строения внешнего энергетического уровня.

Например, все элементы главной подгруппы VII группы имеют по семь валентных электронов, их электронная конфигурация ns^2np^5 , где n — номер периода, в котором расположен элемент, и, следовательно, номер внешнего энергетического уровня. Обратите внимание, что число валентных электронов соответствует номеру группы, в которой расположены элементы, а также высшей степени окисления атомов (в данном случае +7, за исключением самого электроотрицательного элемента фтора, который не проявляет положительных степеней окисления).

Так ли это для элементов главной подгруппы второй группы? Оказывается, да. Два валентных электрона атомов бериллия, магния, кальция, стронция, бария, радия имеют конфигурацию ns^2 , именно поэтому их свойства похожи. Наличие двух валентных электронов определяет их расположение в периодической системе: вторая группа.

Как же быть с элементами Б-групп? Есть ли сходство в строении атомов, скажем, кремния и титана? Для элементов IVA группы (так сокращенно обозначают главную подгруппу четвертой группы) электронная конфигурация валентных электронов ns^2np^2 . Электронная формула титана (Ar) $3d^24s^2$, циркония (Kr) $4d^25s^2$. Сходство элементов IVБ группы (вы уже поняли, что так обозначают элементы побочных подгрупп) с элементами IVA группы состоит в том, что число валентных электронов равно четырем и совпадает с номером группы. Но размещение этих четырех электронов на орбиталях различно, что, естественно, отражается на свойствах.

Осталось разобраться с элементами VIIIБ и IB групп. Число валентных электронов у них превышает 7, однако высшие степени окисления

чаще всего не соответствуют числу валентных электронов. Например, для родия, иридия и платины высшая степень окисления + 6, для никеля и палладия + 4, для кобальта, меди, серебра и золота + 3 и лишь для рутения и осмия + 8¹. Каждый из этих элементов своеобразен, и в VIIIБ группе наблюдается больше сходства между триадами (железо—кобальт—никель, рутений—родий—палладий), чем между элементами, расположенными друг под другом.

Все рассмотренные выше закономерности характерны для элементов IIБ группы. Они обладают полностью заполненным устойчивым *d*-подуровнем, вырвать электрон с которого не представляется возможным. Высшая степень окисления атомов цинка, кадмия, ртути равна + 2.

Таким образом, положение элемента в периодической системе напрямую связано с его электронной конфигурацией.

Справедливо и обратное. Определить положение элемента в таблице Менделеева по полной электронной формуле очень просто: достаточно подсчитать число электронов в атоме (верхние индексы формулы) и получить порядковый номер элемента. Например, элемент с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ — это германий ($2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 10 + 2 + 2 = 32$).

Однако можно подойти к решению этого вопроса более вдумчиво, понимая физический смысл взаимосвязи электронной конфигурации и положения элемента в периодической системе. Особенно это полезно в том случае, если дана сокращенная электронная конфигурация атома. Например, конфигурация валентных электронов атома $4s^2 4p^3$. Данный элемент находится в четвертом периоде, в VA группе. В четвертом периоде, поскольку атом обладает четырьмя энергетическими уровнями. Почему в пятой группе? Число валентных электронов равно пяти (не ошибитесь: валентными являются и *s*-, и *p*-электроны внешнего энергетического уровня!). Почему в главной подгруппе? Потому что данный элемент относится к *p*-семейству (у него заполняется *p*-подуровень, при этом $3d$ -орбитали полностью заполнены). Координаты элемента точно определены: это мышьяк.

Еще потренируемся? Элемент с электронной конфигурацией $4d^5 5s^1$ расположен в пятом периоде, в VIБ группе. Это *d*-элемент молибден. Посложнее отличить по электронной конфигурации барий ($6s^2$) от ртути ($5d^{10} 6s^2$).

Лантаноиды и актиноиды относят к *f*-элементам. Например, электронная конфигурация $5f^3 6d^1 7s^2$ принадлежит элементу седьмого периода, третьему по порядку *f*-элементу. Следовательно, это уран.

Итак, мы пришли к нескольким важным выводам.

1. Свойства химических элементов находятся в периодической зависимости от величины положительного заряда их атомных ядер.

2. Причина сходства свойств групп элементов кроется в периодическом повторении конфигурации валентных электронов.

¹ Предполагается, что существуют соединения железа в высшей степени окисления +8 (например, FeO_4).

3. Номер внешнего энергетического уровня атома соответствует номеру периода, в котором расположен элемент.

4. Как правило, число валентных электронов соответствует номеру группы элемента в периодической системе и его высшей степени окисления в соединениях.


ПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТА В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ И ЕГО СВОЙСТВА

Вспомните формулировку периодического закона. В ней есть фраза «свойства химических элементов и их соединений». О каких же свойствах идет речь?

Вы знаете, что химический элемент может существовать в трех основных формах: в виде атомов, а также в виде простых и сложных веществ. Каждую из них характеризует свой набор свойств.

К важнейшим характеристикам атомов относят параметры их строения (заряд ядра, число энергетических уровней, число валентных электронов), радиус, степени окисления, а также энергетические характеристики: потенциал ионизации и сродство к электрону. На двух последних параметрах остановимся немного подробнее.

Наиболее энергетически выгодной для атома является полностью заполненная электронная оболочка, такая, какой обладают атомы благородных газов. Поэтому атомы любого другого элемента стремятся завершить свою электронную конфигурацию до оболочки благородного газа. Для этого атому необходимо либо отдать электроны своего внешнего энергетического уровня (при этом обнажится заполненный предыдущий слой), либо принять недостающие электроны до полного заполнения орбиталей внешнего уровня. Вы знаете, что первый процесс называют окислением (он требует затраты энергии), а второй — восстановлением (протекает с выделением энергии). Количественно восстановительные свойства атома, т. е. способность отдавать электроны, характеризует физическая величина, называемая энергией (потенциалом) ионизации.

 **Энергией (потенциалом) ионизации** называют минимальное количество энергии, которое необходимо затратить для отрыва от атома наименее прочно связанного с ним электрона.

Единица измерения энергии ионизации — кДж/моль (в расчете на 1 моль) или эВ (электронвольт) (применительно к одному атому). Чем меньше потенциал ионизации элемента, тем легче он отдает свой электрон, тем сильнее выражены его восстановительные свойства.

С помощью энергии ионизации чаще всего характеризуют элементы-металлы, поскольку их восстановительные свойства выражены в большей степени.

Свойства элементов-неметаллов чаще характеризуют при помощи другой физической величины — сродства к электрону.

! **Сродством к электрону** называют количество энергии, которое выделяется при присоединении электрона к атому (в расчете на 1 моль).

Единицы измерения энергии сродства к электрону те же, что и для энергии ионизации. Чем выше сродство к электрону, тем прочнее атом удерживает чужой электрон, тем сильнее его окислительные свойства.

В периодах с увеличением атомного номера элемента число электронов на внешнем энергетическом уровне возрастает. Атому все труднее завершить свою электронную оболочку до оболочки благородного газа путем отдачи валентных электронов, все более предпочтительным становится полное заполнение орбиталей путем присоединения электронов.

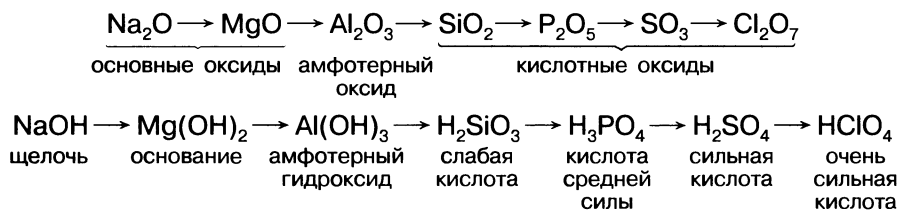
Следовательно, в периоде слева направо восстановительные свойства атомов ослабевают, а окислительные усиливаются. Чем правее элемент расположен в периоде, тем больше электронов он может отдать с внешнего энергетического уровня, тем выше его максимальная степень окисления. Вместе с тем для полного завершения наружного электронного слоя требуется принять все меньше электронов, следовательно, минимальная степень окисления элементов-неметаллов также увеличивается (например, от -4 для углерода до -1 для фтора).

Давайте подумаем, как изменяется в периоде с увеличением атомного номера элемента радиус его атома. Казалось бы, добавление каждого электрона будет увеличивать размер атома. Но нет, с увеличением числа электронов на внешнем уровне увеличивается его суммарный заряд. Электроны сильнее притягиваются к ядру, и атом как бы сжимается, т. е. его радиус уменьшается. Так, радиус атома лития, например, 0,155 нм, углерода 0,077 нм, кислорода 0,060 нм. При переходе от неона к следующему элементу — натрию — радиус атома скачкообразно увеличивается: 0,189 нм. Почему? У натрия добавляется новый, третий электронный слой, его радиус, естественно, больше, чем у второго.

Следовательно, в А-группах с увеличением атомного номера элемента радиус его атома возрастает. Это, в свою очередь, приводит к тому, что валентные электроны располагаются дальше от ядра, слабее с ним связаны, т. е. восстановительные свойства атомов усиливаются. Восстановительные (окислительные) свойства атомов и металлические (неметаллические) свойства простых веществ, им соответствующих, тесно взаимосвязаны. Чем выше восстановительные свойства, тем активнее металл.

Сложные вещества — это еще одна форма существования химических элементов. Свойства оксидов, кислот, оснований также во многом определяются природой образующего их элемента, его положением в периодической системе. Например, характер высших оксидов элементов в пределах одного периода изменяется от основного через амфотерный до кислотного. Это связано с возрастанием степени окисления атома, ослаблением металличности соответствующего элемента. Аналогично для элементов одного периода гидроксиды-основания че-

рез амфотерный гидроксид сменяются все более сильными гидроксидами-кислотами:



Мы уже упоминали о том, что изолированные атомы встречаются исключительно редко. Что заставляет их объединяться в химические соединения? Что является движущей силой этого процесса? Об этом пойдет речь в следующем разделе нашего курса.



1. В отличие от всех других элементов водород в периодической таблице Д. И. Менделеева занимает двойственное положение. Объясните причину такого «привилегированного» положения водорода, сравнив строение и свойства его атома, простого вещества и соединений с соответствующими формами существования других элементов — щелочных металлов и галогенов.
2. Укажите атомные номера элементов, валентные электроны которых имеют конфигурации: а) $2s^2 2p^4$; б) $3d^7 4s^2$; в) $4d^{10} 5s^1$; г) $5s^1$; д) $4d^4 5s^1$; е) $4f^7 5d^1 6s^2$.
3. Даны электронные конфигурации валентных электронов атомов четырех металлов: а) $6s^1$; б) $4s^2$; в) $3s^2 2p^1$; г) $5d^{10} 6s^1$. Расположите эти элементы в порядке усиления восстановительных свойств.
4. Как изменяются радиус, окислительные свойства атомов, металлические свойства простых веществ в следующих рядах элементов: а) Al—Si—P—S; б) Ba—Sr—Ca—Mg; в) Te—Se—Br—Cl; г) Ge—Ga—Al—B; д) In—As—S—F?
5. Напишите формулы высшего оксида и соответствующего ему гидроксида, а также летучего водородного соединения элемента с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$. Какие свойства проявляют данные оксид и гидроксид? Составьте уравнения реакций, иллюстрирующих эти свойства.
6. Назовите элемент, не являющийся металлом, атом которого содержит на внешнем энергетическом уровне два электрона. Опишите свойства этого элемента. Почему число валентных электронов его атома не соответствует номеру группы, в которой он расположен?
7. Почему семейства лантаноидов и актиноидов состоят из 14 элементов? Назовите причину сходства их свойств.
8. Опишите предполагаемые свойства элемента с порядковым номером 119.

Глава 2


СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

§ 8. Понятие химической связи. Металлическая и ионная связь

ПОНЯТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. ВАЛЕНТНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АТОМОВ

Невозможно представить себе наш мир состоящим из отдельных атомов. Все многообразие веществ, предметов, красок, запахов образовано бесчисленными вариантами соединений элементов. Что же заставляет атомы объединяться друг с другом?

Миром неодушевленных вещей правит закон минимума энергии. Только живое существо может пожертвовать чем-то ради достижения высокой, благородной цели, поступить так, как надо, а не как хочется. А вот бесстрастные атомы будут объединяться в молекулы только в том случае, если такое объединение является более выгодным с энергетической точки зрения, чем существование порознь.

 Под **химической связью** понимают такое взаимодействие атомов, которое связывает их в молекулы, ионы, радикалы, кристаллы.

Образование между атомами химических связей приводит к уменьшению общего запаса энергии системы по сравнению с суммой энергий несвязанных атомов.

В образовании химической связи могут принимать участие:

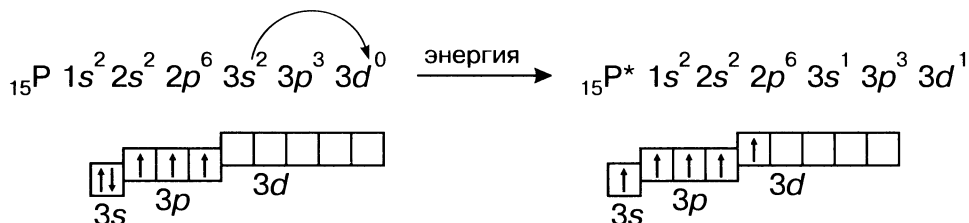
- 1) неспаренные электроны атома;
- 2) пара валентных электронов, находящихся на одной орбитали;
- 3) вакантная орбиталь.

Прежде всего атомы образуют химические связи за счет неспаренных электронов. Для вас уже не составляет труда изобразить электронную конфигурацию любого атома как в виде электронной формулы, так и с помощью квантовых ячеек. По ним легко определить, сколько неспаренных электронов включает валентный энергетический уровень.

Все рассмотренные ранее закономерности заполнения электронами уровней и подуровней относились к *невозбужденному (основному, стационарному)* состоянию атома. Но при образовании химических связей атомы, поглощая некоторое количество энергии, переходят в возбужденное состояние. Откуда же берется эта энергия? Для реакций, протекающих самопроизвольно при обычных условиях, это энергия, выделяющаяся при образовании химических связей. Для протекания некоторых реакций требуется нагревание, облучение светом или более коротковолновым электромагнитным излучением. В этом случае на воз-

буждение атомов расходуется соответственно тепловая или световая энергия.

Что происходит с атомом при переходе в возбужденное состояние? (Такой атом отмечают звездочкой у символа элемента.) В результате поглощения некоторого количества энергии происходит распаривание валентных электронов, находящихся на одной орбитали. При этом один из электронов пары переходит на свободную орбиталь внешнего энергетического уровня. Например, электронные конфигурации фосфора в основном и возбужденном состояниях имеют следующий вид:



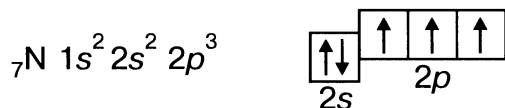
В невозбужденном состоянии атом фосфора обладает тремя неспаренными электронами на p -подуровне и может образовывать три ковалентные связи. При переходе атома в возбужденное состояние один из электронов $3s$ -орбитали переходит на вакантную $3d$ -орбиталь, в результате чего число неспаренных электронов атома возрастает до пяти. Также пять равно число химических связей, которые может образовывать атом фосфора.

Аналогично атом углерода в основном состоянии на внешнем энергетическом уровне имеет четыре электрона: два спаренных и два неспаренных. В большинстве соединений углерод образует четыре связи с соседними атомами, что указывает на его переход в возбужденное состояние:



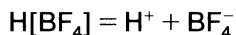
Затраты энергии на возбуждение атомов углерода с избытком компенсируются энергией, выделяющейся при образовании химических связей. Так, для перевода атомов углерода из стационарного состояния в возбужденное требуется затратить около 400 кДж/моль энергии. Но при образовании за счет появившихся неспаренных электронов двух дополнительных связей, например C—H в предельных углеводородах, выделяется $360 \cdot 2 = 720$ кДж/моль, что значительно превышает затраченную на возбуждение энергию.

Рассмотрим более сложный пример. Атом азота является электронным аналогом фосфора. Внешний энергетический уровень у него также содержит пять электронов, три из которых не спарены:



Однако в отличие от атома фосфора у азота на внешнем уровне нет вакантных *d*-орбиталей, следовательно, распаривание *2s*-электронов невозможно. Сколько же химических связей может образовывать атом азота? Три за счет неспаренных *2p*-электронов и еще одну за счет неподеленной электронной пары на *s*-орбитали — всего четыре.

Помимо неподеленных электронных пар и неспаренных электронов, в образовании химических связей могут участвовать и вакантные орбитали атома. Например, атом бора в возбужденном состоянии имеет три неспаренных электрона. Чаще всего бор образует три химических связи, например в трифториде бора BF_3 . Однако в водном растворе устойчива сильная тетрафторборная кислота, диссоциирующая с образованием тетрафторборат-аниона:



Каким образом атому бора удалось образовать четыре химических связи с атомами фтора? Три из них образованы за счет неспаренных электронов, а четвертая — за счет вакантной орбитали внешнего энергетического уровня.

Более подробно механизм образования химических связей такого вида мы будем рассматривать в следующем параграфе.

Природа химических связей в веществе определяет возможность его существования в различных агрегатных состояниях. Как вы знаете, различают три агрегатных состояния вещества: газообразное, жидкое и твердое. Для четвертого агрегатного состояния — плазмы — понятие «химическая связь» неприменимо.

Газообразное состояние вещества характеризуется слабыми силами межмолекулярного взаимодействия, так как молекулы газов располагаются на больших расстояниях друг от друга и находятся в постоянном хаотическом движении. Этим и объясняется способность газов равномерно заполнять весь предоставленный объем.

Жидкости по своим свойствам занимают промежуточное положение между газами и твердыми веществами. Чем выше температура, тем больше свойства жидкостей приближаются к свойствам газов, и, наоборот, чем ниже температура, тем больше свойства жидкостей похожи на свойства твердых веществ. Как правило, жидкости не имеют собственной формы — они приобретают форму сосудов, в которых находятся. Только небольшие количества жидкостей способны иметь форму капли.

Твердые вещества делят на аморфные и кристаллические.

Аморфные вещества не имеют определенной температуры плавления — при нагревании они постепенно размягчаются и переходят в текучее состояние. К ним относят, например, многие пластмассы, стекла, все смолы и воски и др. Частицы, из которых состоят аморфные вещества, расположены беспорядочно.

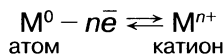
Кристаллические вещества характеризуются упорядоченным расположением тех частиц, из которых они состоят: ионов, атомов и молекул, — в строго определенных точках пространства. При соединении этих точек прямыми линиями образуется пространственный каркас, который называют **кристаллической решеткой**. Точки, в которых размещены частицы кристалла, называют **узлами решетки**. Различают ионные, атомные, молекулярные и металлические кристаллические решетки. Тип кристаллической решетки во многом определяется видом химических связей в веществе.

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Рассмотрение различных видов химических связей начнем с простых веществ, а именно с металлов. Несмотря на многообразие металлов и сплавов, все они обладают одинаковым и специфическим видом химической связи, которую так и называют — металлическая.

С точки зрения строения атома все металлы характеризуются небольшим числом электронов (от 1 до 3) на внешнем энергетическом уровне либо при большем числе электронов значительным радиусом атома (у атомов олова и свинца по 4 валентных электрона, у сурьмы и висмута по 5, у полония 6). Иными словами, у атомов металлов число вакантных орбиталей значительно больше числа валентных электронов.

Как вы знаете, все металлы в твердом состоянии имеют *металлическую кристаллическую решетку*. При ее образовании атомы металлов сближаются до такой степени, что их вакантные орбитали начинают перекрываться. Валентный электрон при этом может относительно свободно перемещаться с орбитали своего атома на свободные и близкие по энергии орбитали соседних атомов. При этом исходный атом теряет свою электронейтральность и превращается в катион:



Естественно, что с такой же вероятностью возможен и обратный процесс: катион металла, поймав пробегающий электрон, превращается в атом. Таким образом, в узлах кристаллической решетки металла наряду с нейтральными атомами присутствуют катионы. Электроны же, потеряв связь со своими атомами, могут относительно свободно перемещаться по всему объему металла, связывая ионы и нейтральные атомы в единое целое.

! Связь в металлах и сплавах, обусловленную взаимодействием относительно свободных электронов с катионами в узлах кристаллической решетки, называют **металлической**.

Почему электроны в металле относительно свободны? В любом случае они находятся на орбитали какого-либо атома, только за счет быстрого перемещения постоянно меняют своего «хозяина». При наложении электрического поля движение электронов из хаотического становится направленным, что и обуславливает электропроводность металлов.

Металлическая связь характеризуется *ненаправленностью*. Это означает, что в кристалле невозможно выделить пару атомов, связанных только друг с другом. Каждый атом в равной мере связан со всеми своими соседями по узлам кристаллической решетки. Другая характеристика металлической связи — *ненасыщаемость*. Понятие валентности по отношению к металлам как простым веществам неприменимо. Разве можно сказать, что атом натрия в металле одновалентен? Он в равной мере связан со всеми окружающими его атомами.

Особый вид связи в металлах и сплавах определяет все их общие физические свойства: электропроводность, теплопроводность, пластичность, металлический блеск.

Все металлы являются электрическими проводниками I рода, т. е. обладают электронной проводимостью. Их электропроводность с повышением температуры уменьшается, так как в результате тепловых колебаний атомов в узлах кристаллической решетки сопротивление направленному движению электронов возрастает.

Высокая теплопроводность металлов также связана с подвижностью электронов, обеспечивающих быстрое выравнивание температуры по всему объему вещества.

Металлы обладают пластичностью, т. е. способны без разрушения изменять свою форму под действием силы. Это происходит потому, что плотно уложенные слои могут скользить друг относительно друга, не разрушая объединяющих их связей (рис. 12).

Примеси, добавленные в металл, нарушают решетку и делают металл менее пластичным. Поэтому сплавы, как правило, бывают тверже чистых металлов, из которых они изготовлены.

Для характеристики прочности металлической связи используют понятие *энергия кристаллической решетки*.

Энергией металлической кристаллической решетки называют количество энергии, которое необходимо затратить на разрушение решетки, содержащей 1 моль атомов данного металла:

$M \text{ (кристаллический)} \rightarrow M \text{ (газообразный)}$.

Энергия металлической решетки зависит от радиуса катиона, его заряда и типа упаковки.

Наибольшей энергией обладают решетки, состоящие из небольших ионов с большим зарядом. Сверху вниз в подгруппе энергия уменьшается, так

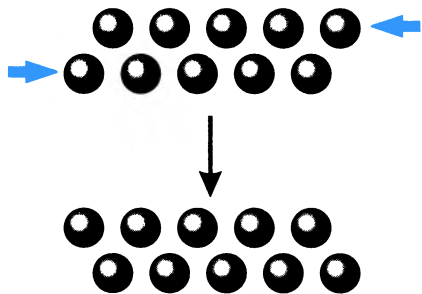


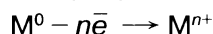
Рис. 12. Пластические свойства металлов

как увеличивается размер иона. В периоде же слева направо кристаллическая решетка становится более прочной из-за увеличения заряда катиона металла.

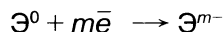
ИОННАЯ СВЯЗЬ

Характерной особенностью атомов металлов является сравнительно легкая отдача электронов внешнего энергетического уровня. В простых веществах-металлах нет атомов, нуждающихся в чужих электронах для завершения оболочки до конфигурации инертного газа. Поэтому электроны блуждают между узлами кристаллической решетки, обеспечивая металлическую связь между атомами.

В соединениях же металлов с неметаллами атомы металлов избавляются от валентных электронов, обнажая внутренний заполненный электронный слой, и при этом превращаются в катионы:



Атомы неметаллов присоединяют электроны металлов, достраивая свою электронную оболочку до устойчивого октета:



При этом атомы неметаллов превращаются в анионы. Между ионами возникает электростатическое притяжение, которое и обуславливает химическую связь в веществе. Учитывая электронейтральность вещества в целом, его состав будет выражаться формулой $M_m\Xi_n$.

! Химическую связь между катионами и анионами, обусловленную их взаимным притяжением, называют **ионной**.

Ионная связь характерна для соединений типичных металлов (щелочные, щелочноземельные металлы) с типичными неметаллами (галогены, кислород). Например, схему образования ионной связи в хлориде натрия можно условно изобразить так:



Обратите внимание, что это не уравнение химической реакции, а принцип образования ионной связи в конкретном веществе — хлориде натрия.

Ионные связи имеются также в веществах, содержащих ионы сложного состава: катионы аммония и алкиламмония (NH_4^+ , $CH_3NH_3^+$), гидроксид-анионы (OH^-), анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- и др.).

В узлах кристаллической решетки веществ с ионным видом связи находятся катионы и анионы, т. е. такая решетка является *ионной*. Вещества с ионной кристаллической решеткой обычно нелетучи, тугоплавки, хрупки, многие растворимы в полярных растворителях (вода, спирты).

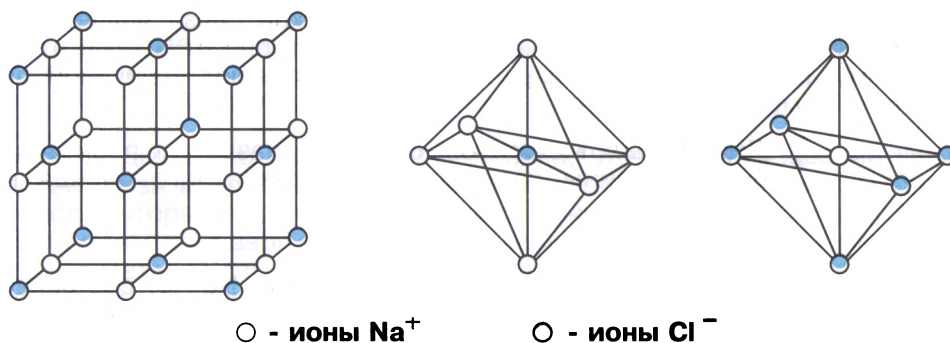


Рис. 13. Модель кристаллической решетки хлорида натрия

На рисунке 13 изображена модель кристаллической решетки хлорида натрия. В узлах кристаллической решетки чередуются катионы и анионы. Каждый ион окружен шестью ионами противоположного знака.

Число ионов противоположного знака, окружающих данный ион, называют **координационным числом**. В хлориде натрия координационные числа катиона и аниона равны 6. Электростатическое поле иона распространяется во всех направлениях, поэтому ионная связь, как и металлическая, характеризуется *ненаправленностью*. У ионной связи также отсутствует насыщаемость: каждый ион электростатически связан со всеми окружающими его ионами противоположного заряда и сила такого взаимодействия зависит от расстояния между ними и их заряда.

К веществам с ионной кристаллической решеткой понятие молекулы неприменимо. Весь кристалл представляет собой одну гигантскую конструкцию, состоящую из огромного числа ионов. Поэтому для веществ такого типа химическая формула, например NaCl , не обозначает молекулу, а отражает состав вещества и называется **формульной единицей**.

Соединения с ионным видом связи являются *сильными электролитами*. При растворении или плавлении кристаллическая решетка разрушается, происходит процесс, называемый *электролитической диссоциацией*. Ионы в расплавах или растворах электролитов обладают значительной подвижностью, поэтому расплавы или растворы электролитов проводят электрический ток.

Только при высоких температурах и очень низком давлении в газообразном состоянии у ионных веществ удастся зафиксировать отдельные молекулы.

Ионная связь является достаточно прочной. Энергия ионной кристаллической решетки для большинства соединений составляет 600—750 кДж/моль.

В заключение отметим, что соединений с ионным видом связи немного. Это оксиды и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов и соли.

Одной из важнейших характеристик химической связи является ее полярность, отражающая степень перехода электрона от одного атома к другому. Количественно полярность связи выражают величиной дипольного момента.

! **Дипольным моментом связи** (μ) называют произведение ее длины на величину эффективного заряда на атоме:

$$\mu = l \cdot |q|.$$

Экспериментально определено, что длина связи Na—Cl составляет около 0,25 нм. При полном переходе электрона от атома натрия к атому хлора заряды ионов по абсолютной величине были бы равны заряду электрона $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Расчетная величина дипольного момента в этом случае должна составлять:

$$\mu = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,25 \cdot 10^{-9} = 4,0 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

Однако экспериментальная величина μ около $3,33 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Выходит, что электрон не полностью переходит к атому хлора, «степень ионности» связи составляет 83%! Оставшиеся 17% приходятся на иной вид связи, которую называют ковалентной; о ней пойдет речь в следующем параграфе.



1. Каково максимальное число химических связей, которые могут образовывать атомы элементов второго периода? Почему атом кислорода, имеющий шесть электронов на внешнем энергетическом уровне, не способен образовывать шесть химических связей?
2. Запишите электронные формулы атомов кремния, брома и серы в основном и возбужденном состояниях. Укажите число неспаренных электронов в каждом случае.
3. Атомы какого элемента — кальция, алюминия, рубидия или мышьяка — имеют одинаковое число неспаренных электронов в основном и возбужденном состояниях?
4. При некоторых условиях неметаллы также могут иметь металлическую кристаллическую решетку, например водород при температуре, близкой к абсолютному нулю. Каким характерным свойством металлов будет обладать водород в этих условиях?
5. Какие известные вам металлы обладают самой высокой электропроводностью, теплопроводностью, пластичностью, металлическим блеском?
6. Составьте схемы образования ионной связи для оксида калия, бромида лития, фторида кальция и нитрида натрия. Электронные оболочки каких благородных газов имеют катионы и анионы в данных соединениях?
7. Что называют энергией кристаллической решетки? Постарайтесь спрогнозировать, как изменяется энергия кристаллической решетки в ряду иодидов NaI, KI, RbI, CsI, если определяющим фактором является радиус катиона металла.

§ 9. Ковалентная связь. Метод валентных связей

ПОНЯТИЕ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Из предыдущего параграфа вы поняли, что при образовании химической связи в металлах атомы избавляются от своих валентных электронов, которые «цементируют» кристаллическую решетку, состоящую из положительно заряженных ионов. При образовании связи между активным металлом и неметаллом лишние для атома металла электроны оказываются востребованными атомом неметалла: с их участием внешний энергетический уровень атома неметалла достраивается до устойчивого октета. Какова же природа химической связи между атомами неметаллов, например, в простых веществах? Откуда берутся недостающие для завершения внешнего энергетического уровня электроны?

Альтернативным путем построения устойчивой конфигурации из восьми (для водорода — из двух) электронов является их *обобществление*, т. е. предоставление в совместное пользование. В результате такого процесса химическую связь образуют общие электронные пары между атомами.

! Химическую связь между атомами, возникающую путем обобществления электронов с образованием общих электронных пар, называют **ковалентной связью**.

Существует несколько подходов, объясняющих природу химической связи, в том числе ковалентной. Все эти теории призваны подвести единую базу под объективно и независимо существующее явление. Чем меньше экспериментальных фактов противоречит выдвинутой гипотезе, чем выше ее предсказательная сила, чем больше степень обобщения, тем больше шансов у гипотезы превратиться в общепризнанную теорию.

Наиболее широкое распространение среди квантово-химических методов расчета, удовлетворительно описывающих свойства химических связей между атомами, получили метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО). В разработке первой теории особая заслуга принадлежит В. Гайтлеру и Ф. Лондону.

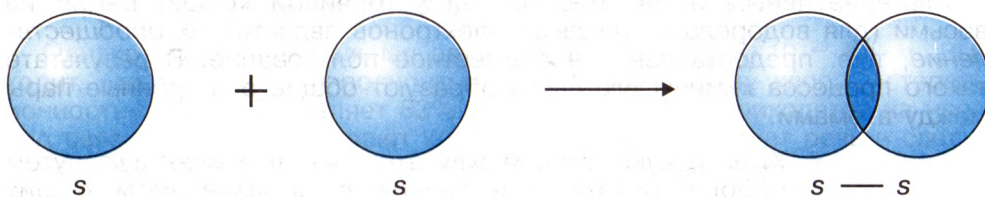
МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

В основе метода валентных связей лежит уже знакомое вам **правило октета**, предложенное Г. Льюисом в 1916 г. Согласно этому правилу вокруг каждого атома в молекуле должно находиться восемь электронов (четыре пары), часть из которых может принадлежать только одному атому (неподеленные пары электронов), а другие — быть общими для двух атомов, т. е. участвовать в образовании химических связей. Исключение составляет атом водорода, для которого заполненная электронная оболочка состоит из двух электронов.

Образование общей электронной пары может осуществляться двумя способами.

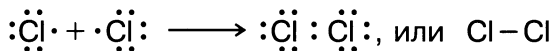
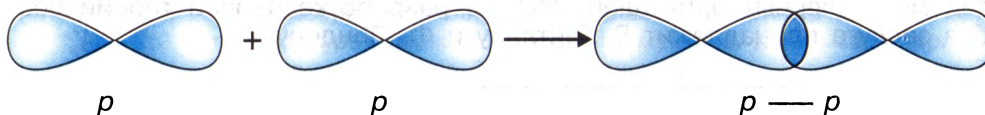
При сближении двух атомов, имеющих неспаренные электроны, происходит взаимное проникновение соответствующих электронных орбиталей — их перекрывание. В месте перекрывания образуется повышенная *электронная плотность* — область пространства, где вероятность нахождения электрона значительно увеличивается. Область перекрывания условно считают общей электронной парой двух атомов. Такой механизм образования ковалентной связи называют **обменным**.

Обменный механизм, например, реализуется при образовании химической связи в молекуле водорода H_2 . Электронная плотность возникает за счет перекрывания s -орбиталей каждого атома, содержащих по одному неспаренному электрону. Образующаяся электронная пара в равной мере принадлежит обоим атомам, каждый из которых таким образом завершает свой энергетический уровень до соответствующей оболочки инертного газа гелия:



Общую пару электронов принято изображать черточкой, называемой валентным штрихом. Изображение всех химических связей в молекуле с помощью валентных штрихов называют **графической формулой** вещества.

Атомы хлора в основном состоянии содержат неспаренный электрон не на s -, а на p -орбитали. За счет перекрывания p -орбиталей и происходит образование химической связи, т. е. общей электронной пары, в молекуле хлора Cl_2 :



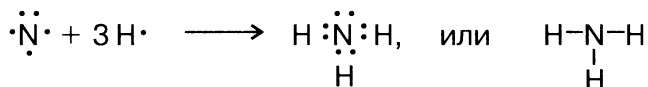
В обоих приведенных примерах ковалентная связь объединяет атомы одного и того же элемента, т. е. атомы с одинаковой электроотрицательностью, и поэтому электронная плотность связи в равной мере принадлежит обоим атомам.

! **Электроотрицательностью** называют свойство атомов химических элементов оттягивать к себе общие электронные пары.

Другими словами, это способность атома к поляризации ковалентной связи.

! Ковалентную связь, образующуюся между атомами с одинаковой электроотрицательностью, называют **неполярной**.

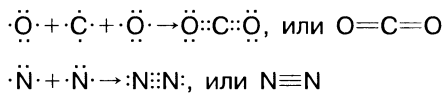
Обобществлять электроны с образованием ковалентной связи могут и атомы с различной электроотрицательностью. Химические связи в молекуле аммиака образуются за счет перекрывания *s*-орбитали атомов водорода и *p*-орбиталей атома азота, содержащих неспаренные электроны. В соответствии с правилом октета один атом азота образует химические связи с тремя атомами водорода — ведь ему до завершения внешнего энергетического уровня не хватает трех электронов:



Атом азота значительно более электроотрицателен, чем атомы водорода, поэтому в большей степени притягивает к себе общие электронные пары. В результате такого смещения атом азота приобретает частичный отрицательный заряд δ^- («дельта-минус»), атомы водорода — частичный положительный заряд δ^+ («дельта-плюс»).

! Ковалентную химическую связь между атомами с различной электроотрицательностью называют **полярной**.

Во всех приведенных выше примерах химическая связь осуществлялась за счет одной общей пары электронов. Однако атомы способны образовывать также две или три общие электронные пары, например в молекулах оксида углерода(IV) или азота:



Число общих электронных пар называют **кратностью связи**. Кратность связи в молекуле хлороводорода равна одному, связи углерод — кислород в оксиде углерода(IV) — двум, связи между атомами азота в молекуле — трем. Таким образом, по кратности ковалентные связи делят на *одинарные* (или простые), *двойные* и *тройные*. При взаимном перекрывании *p*-орбиталей не двух, а более атомов метод ВС допускает образование связей с дробной кратностью, например в бензоле.

В зависимости от способа перекрывания электронных орбиталей различают σ - («сигма») и π («пи»)-ковалентные связи.

Химическая связь между атомами азота в молекуле N_2 тройная, т. е. образована тремя парами общих электронов. Следовательно, перекрываются по три электронные орбитали каждого атома.

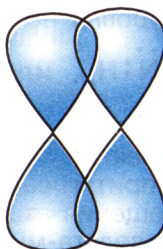
Одна химическая связь образуется за счет перекрывания *p*-орбиталей, оси которых совпадают. При этом электронная плотность распола-

гаются на линии, соединяющей центры ядер двух атомов (линии связи). Связь такого вида называют **σ -связью**:



σ - СВЯЗЬ

Две другие ковалентные связи осуществляются за счет перекрывания p -орбиталей, оси которых взаимно параллельны. В результате такого взаимодействия образуются две области повышенной электронной плотности, ни одна из которых не лежит на линии связи. Такие ковалентные связи относят к **π -связям**:

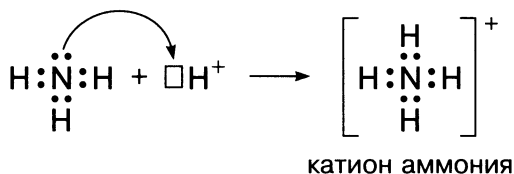


π - СВЯЗЬ

Таким образом, атомы азота в молекуле связаны одной σ - и двумя π -связями.

При обменном механизме образования ковалентной связи каждый атом предоставляет в общее пользование свой неспаренный электрон. Другой возможный механизм возникновения общей электронной пары рассмотрим на классическом примере образования катиона аммония.

В молекуле аммиака каждый атом завершает свою электронную оболочку до конфигурации благородного газа: азот приобретает октет электронов, атомы водорода получают в пользование по два электрона (дублет). При этом у атома азота имеется неподеленная пара электронов. Представим, что на пути этой молекулы встречается катион водорода — положительно заряженный ион с вакантной s -орбиталью. Катиону водорода также энергетически выгодно приобрести заветную электронную оболочку гелия, но для этого ему необходим не один (как для атома водорода), а два электрона. Где их взять? Так вот же они, у атома азота! Образуется четвертая связь N—H, при этом механизм ее возникновения иной. Атом азота, предоставивший для образования связи пару электронов, называют **донором**, а катион водорода, предложивший пустую орбиталь, — **акцептором**. Получившаяся при этом частица несет положительный заряд и называется катионом аммония:



Аналогично образуются донорно-акцепторные связи в катионе метиламмония и тетрафторборат-анионе:

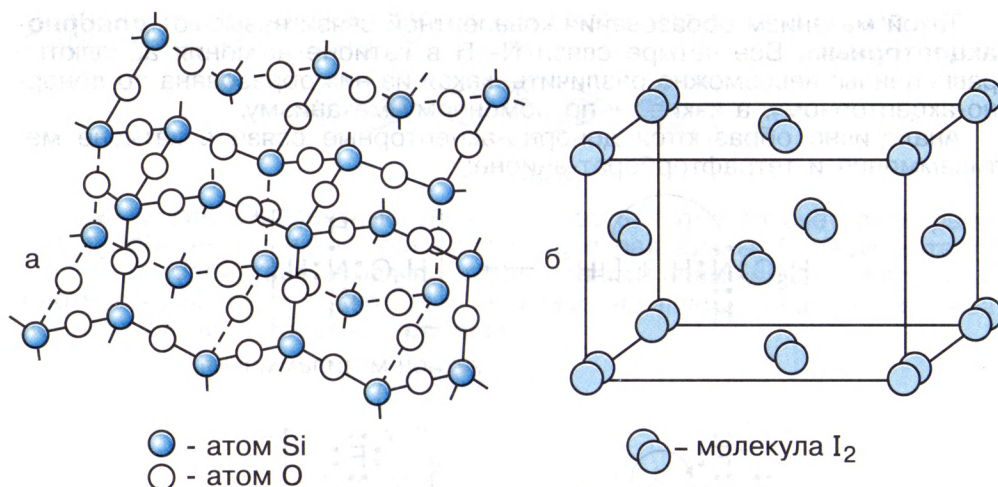


Рис. 14. Модели атомной (оксид кремния(IV), а) и молекулярной (иод, б) кристаллических решеток

Вещества с ковалентным видом связи в твердом состоянии образуют кристаллические решетки двух типов: атомные и молекулярные.

Вещества с **атомной кристаллической решеткой** характеризуются большой прочностью и твердостью, высокой температурой плавления, они нелетучи, без химического взаимодействия практически не растворяются ни в каких растворителях. Примерами таких веществ могут служить алмаз, кварц SiO_2 (рис. 14, а), оксид алюминия, карборунд SiC . В узлах кристаллической решетки этих веществ находятся отдельные атомы. Как видите, к подобным веществам, как и к металлам и веществам с ионным видом связи, понятие «молекула» также неприменимо.

Кристаллические решетки, в узлах которых расположены молекулы вещества, называют **молекулярными**. Внутримолекулярные ковалентные связи достаточно прочны, но отдельные молекулы соединены между собой довольно слабыми межмолекулярными силами. Поэтому молекулярная решетка самая непрочная среди всех типов решеток. Такие вещества имеют небольшую твердость, сравнительно низкую температуру плавления, они летучи. Примерами соединений с молекулярной кристаллической решеткой могут служить вода, иод (рис. 14, б), уксусная кислота, сахароза.

Метод валентных связей позволяет оценить способность атомов к образованию определенного числа связей, объясняет направленность ковалентной связи, помогает предсказать структуру и свойства большинства ковалентно построенных веществ.

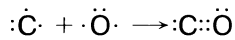
С помощью метода валентных связей находят свое объяснение некоторые необычные экспериментальные факты. Например, логично предположить, что связи между атомами углерода и кислорода в молекулах его оксидов CO_2 и CO двойные, их структурные формулы

$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$. В обоих веществах кислород двухвалентен, валентность углерода соответственно IV и II. Однако экспериментальное определение длины и энергии связей углерод-кислород в оксиде углерода(II) и оксиде углерода(IV) дало неожиданные результаты:

	CO	CO ₂	N ₂
Длина связи, нм	0,1128	0,1162	0,1098
Энергия связи, кДж/моль	1072	532	942

Оказалось, что молекула CO необычно прочна, энергия разрыва связи между атомами углерода и кислорода в два раза больше, чем в молекуле оксида углерода(IV). Да и длина связи в молекуле CO несколько меньше, чем в молекуле CO₂. По данным параметрам связь углерод-кислород в угарном газе больше напоминает тройную, чем двойную!

Рассмотрим строение молекулы CO с позиций метода валентных связей. В невозбужденном состоянии атом углерода обладает двумя неспаренными электронами, за счет которых образуются две ковалентные связи с двумя неспаренными электронами атома кислорода:



Атом кислорода завершил свой внешний энергетический уровень до устойчивого октета. Но в распоряжении атома углерода только шесть электронов — такое состояние не может быть устойчивым. Однако у атома углерода имеется одна вакантная *p*-орбиталь. С ее помощью может быть образована третья химическая связь, уже по донорно-акцепторному механизму. Найдется ли подходящий донор? Конечно, это атом кислорода, у него остались две неподеленные пары электронов, одной из которых он может поделиться с соседом:



Получается, что связь между атомами в оксиде углерода(II), подобно таковой в молекуле азота, действительно тройная: $\text{C} \equiv \text{O}$.

И все-таки некоторые факты объяснить с помощью метода валентных связей нельзя. Приведем несколько примеров.

1. Доказано существование молекулярных ионов H_2^+ , He_2^+ , O_2^- . Каким образом осуществляется связь между атомами в таких частицах с нечетным числом электронов? Как за счет единственного электрона удерживаются вместе два водородных ядра?

2. Связь между атомами фтора в молекуле F₂ менее прочная (155 кДж/моль), чем в ионе F₂⁺ (320 кДж/моль).

3. С помощью физических методов исследования обнаружено, что молекула кислорода парамагнитна (жидкий кислород притягивается магнитом), иными словами, содержит два неспаренных электрона! Но с точки зрения метода валентных связей оба неспаренных электрона каждого атома участвуют в образовании общих электронных пар.

4. Во многих молекулах неорганических веществ число электронов во владении одного из атомов превышает заветный октет. Например, у

атома фосфора в PCl_5 десять электронов, у атома серы в SF_6 двенадцать.

Все эти «аномальные» для метода валентных связей явления легко объяснить при помощи иного подхода к трактовке природы химической связи — метода молекулярных орбиталей, о котором и пойдет речь в следующем параграфе.



1. Из данного набора молекул выберите изоэлектронные (т. е. обладающие одинаковым суммарным числом электронов всех атомов): O_2 , HCl , N_2 , CH_4 , CO , H_2O , PH_3 , C_2H_2 .
2. Выпишите в два столбика формулы веществ, имеющих либо ковалентные неполярные, либо ковалентные полярные связи: PCl_5 , H_2S , C_2H_6 , CH_2Cl_2 , H_2O_2 , N_2 , P_4 , NO_2 , C_6H_6 . Если в молекуле вещества есть оба вида связи, запишите его формулу в оба столбика.
3. Изобразите структурную формулу ацетальдегида. Укажите на рисунке наиболее и наименее полярные связи.
4. Укажите формулы веществ, в которых имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму: CH_4 , HCN , $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cl}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, O_2 , $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$.
5. Объясните возможность существования устойчивой молекулы $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$. Выполняется ли для каждого атома в такой частице правило октета (дублета) электронов?
6. Запишите формулы перечисленных веществ в порядке увеличения числа σ -связей в их молекулах: этан, азот, дихлорметан, этен, оксид серы(IV), формальдегид, ацетилхлорид.
7. Приведите примеры веществ с молекулярной и атомной кристаллическими решетками. Перечислите их характерные физические свойства.
8. Приведите примеры органических и неорганических веществ, молекулы которых содержат: а) только простые связи; б) одну двойную связь; в) две двойные связи; г) одну тройную связь. Может ли атом кислорода образовывать связи с кратностью, равной одному, двум, трем?
9. Составьте электронные схемы и графические формулы следующих веществ: а) циановодород; б) оксодихлорид углерода(II); в) нитрил уксусной кислоты; г) 3,3-дибромбутанон-2.

§ 10. Метод молекулярных орбиталей

ПРИНЦИП МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В развитии теории молекулярных орбиталей особая заслуга принадлежит американскому ученому Р. Малликену и уже знакомому вам немецкому физiku Ф. Хунду.

В конце 20-х гг. XX в. ученые предложили рассматривать молекулу с использованием тех же подходов, что и при описании строения атома.

Электроны атома располагаются на электронных (атомных) орбиталях и находятся в электрическом поле положительно заряженного ядра. При образовании химических связей атомные орбитали, взаимодействуя между собой, образуют новый набор орбиталей, называемых *молекулярными*. Число молекулярных орбиталей (МО) равно общему числу атомных орбиталей, вступивших во взаимодействие. Сокращенно метод так и называют — МО ЛКАО, что означает «молекулярные орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей».

Электроны заполняют молекулярные орбитали в соответствии с известными принципами: принципом минимума энергии, принципом Паули и правилом Хунда. Только находиться электроны будут в электрическом поле не одного ядра, а нескольких.

Предположим, при сближении атомов во взаимодействие вступают две одинаковые по энергии орбитали (допустим, *s*-типа). В результате образуются две новые орбитали — молекулярные. Причем одна из них обладает меньшим запасом энергии по сравнению с атомными орбиталями, а другая большим, т. е. менее энергетически выгодна. Первую орбиталь называют **связывающей** и обозначают символом σ^{CB} . Орбиталь с большим значением энергии получила название **разрыхляющей**, ее обозначают $\sigma^{разр}$ (рис. 15).

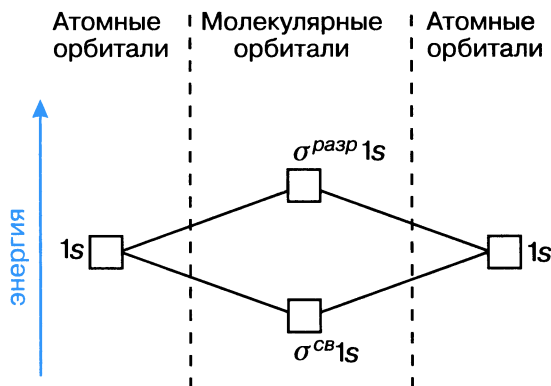


Рис. 15. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей из двух атомных *s*-орбиталей

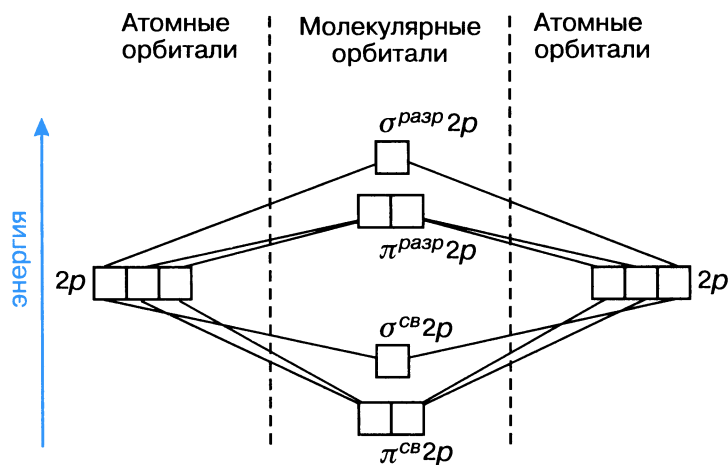


Рис. 16. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей из шести атомных *p*-орбиталей

Вступать во взаимодействие могут не только s -орбитали, но и орбитали p -типа. Как вы знаете, их на подуровне три. Следовательно, линейная комбинация шести p -орбиталей двух атомов приводит к образованию шести молекулярных орбиталей: трех связывающих и трех разрыхляющих. При этом одна связывающая и одна разрыхляющая орбитали принадлежат к σ -типу, они образованы взаимодействием атомных p -орбиталей, оси которых расположены вдоль линии связи. Две пары связывающих и разрыхляющих МО являются линейной комбинацией p -орбиталей, которые ориентированы перпендикулярно линии связи. Такие орбитали, как вы знаете, относят к π -типу (рис. 16).

Проиллюстрируем сказанное выше примерами образования химических связей между атомами элементов первого и второго периодов.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ МЕТОДА МО

Наиболее простыми являются энергетические диаграммы молекул и молекулярных ионов, образованных элементами первого периода. Это понятно: ведь атомы водорода и гелия имеют одну-единственную $1s$ -орбиталь.

При сближении двух атомов водорода происходит взаимодействие их $1s$ -орбиталей, содержащих по одному неспаренному электрону. В результате образуются две новые орбитали — молекулярные: связывающая $\sigma^{св}1s$ и разрыхляющая $\sigma^{разр}1s$. Два ядра получили в совместное пользование два электрона. В соответствии с принципом минимума энергии оба они займут связывающую орбиталь, а по принципу Паули их спины будут противоположными (рис. 17, а).

С точки зрения метода валентных связей между атомами водорода связь одинарная, т. е. образована за счет одной общей пары электронов. Как определить крат-

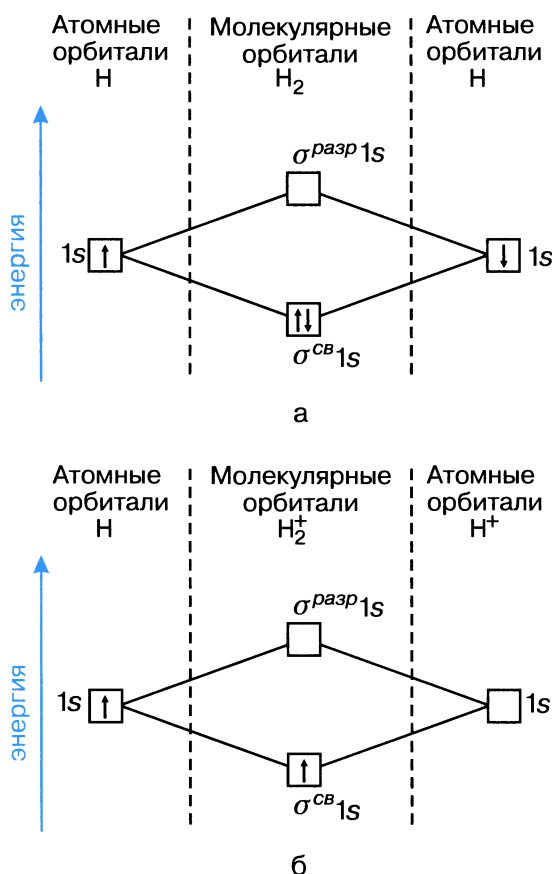


Рис. 17. Энергетические диаграммы строения молекулы H_2 (а) и иона H_2^+ (б)

ность связи с позиции метода МО? Она равна половине разности числа электронов на связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталях:

$$\text{кратность связи} = \frac{\text{число связывающих электронов} - \text{число разрыхляющих электронов}}{2}.$$

Нетрудно рассчитать, что и с точки зрения метода молекулярных орбиталей кратность связи в молекуле водорода также равна единице.

Еще в конце XIX в. было установлено существование довольно прочного иона H_2^+ , который можно рассматривать как молекулу водорода, потерявшую один электрон. Энергия связи в таком ионе равна 256 кДж/моль — больше, чем в молекуле фтора. Метод молекулярных орбиталей в отличие от метода ВС разрешает существование частиц, связь между атомами в которых образована за счет одного электрона, а не электронной пары (рис. 17, б).

Разумеется, катион H_2^+ будет менее стабилен, чем молекула водорода — ведь кратность связи между атомами водорода в нем всего 0,5:

$$\text{кратность связи } (\text{H}_2^+) = \frac{2-1}{2} = 0,5.$$

Почему же атомы гелия не образуют друг с другом химической связи? Объяснение этого факта с позиции метода МО достаточно простое. Две атомные орбитали гелия образуют две молекулярные орбитали. Общее число электронов в гипотетической молекуле He_2 равно четырем, следовательно, электроны полностью заселяют как связывающую, так и разрыхляющую орбитали. Никакого выигрыша в энергии такой процесс не несет: кратность связи между атомами гелия равна нулю $[(2-2):2=0]$, что равносильно отсутствию какой бы то ни было связи (рис. 18, а).

Внимательно посмотрите на диаграмму строения гипо-

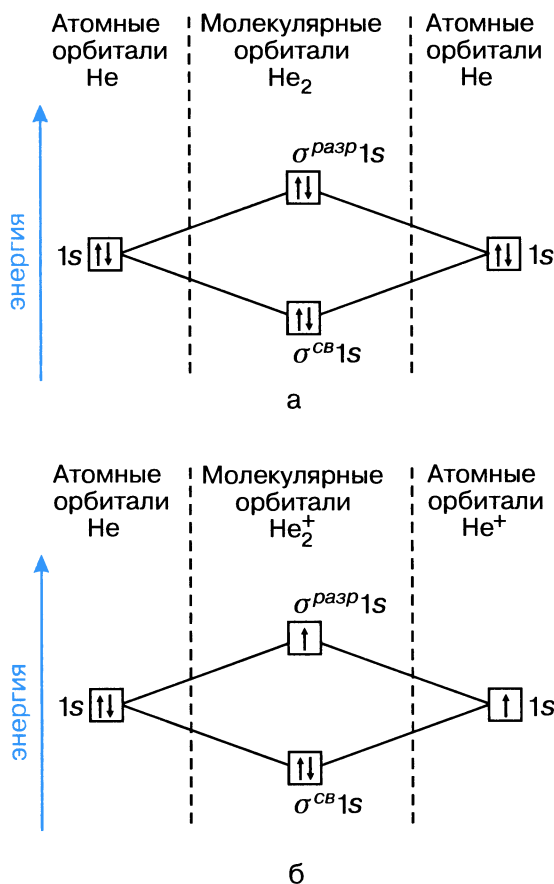


Рис. 18. Энергетические диаграммы строения гипотетической молекулы He_2 (а) и иона He_2^+ (б)

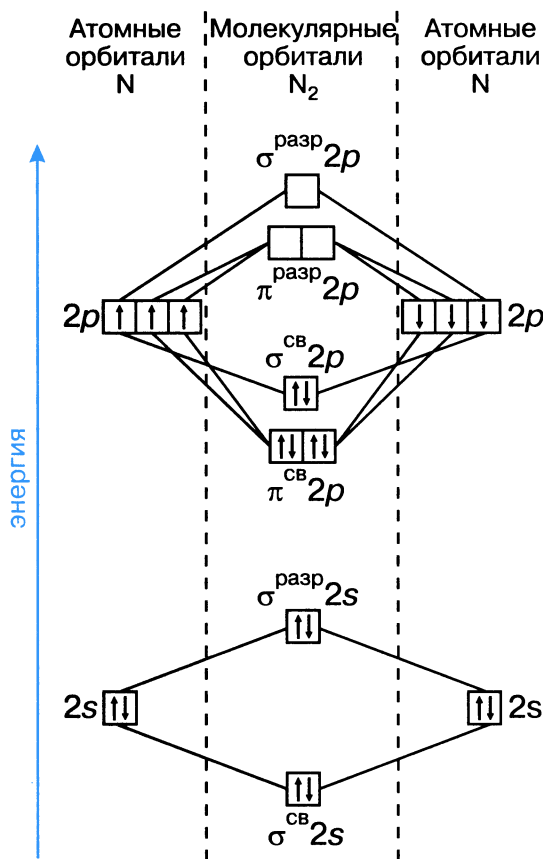


Рис. 19. Энергетическая диаграмма строения молекулы азота

азота обладают десятью валентными электронами, которые заселяют молекулярные орбитали в соответствии с принципом минимума энергии (рис. 19).

Как видно из диаграммы, большинство разрыхляющих орбиталей осталось свободными, при этом заполнены все связывающие молекулярные орбитали. Кратность связи между атомами в молекуле азота равна трем:

$$\text{кратность связи} = \frac{8 - 2}{2} = 3.$$

Как наглядно свидетельствует диаграмма, одна из связей относится к σ -виду, она более энергетически выгодна и, следовательно, прочна, а две другие — это π -связи.

Нетрудно заметить, что взаимодействие $2s$ -орбиталей в конечном счете не влияет на связывание атомов азота, поскольку полностью за-

тетической молекулы He_2 . Что необходимо предпринять, чтобы заставить атомы гелия образовывать друг с другом химическую связь? Это должно произойти в том случае, если удалить из системы хотя бы один электрон. Естественно, он покидает разрыхляющую орбиталь, при этом между ядрами атома гелия возникает энергетически выгодное взаимодействие, кратность связи становится равной 0,5 (рис. 18, б). Доказательство существования иона He_2^+ с энергией связи 293 кДж/моль стало звездным часом теории МО ЛКАО.

Метод молекулярных орбиталей наглядно иллюстрирует образование связей между атомами более тяжелых элементов, например азота. Линейная комбинация четырех орбиталей внешнего электронного уровня каждого атома приводит к образованию восьми молекулярных орбиталей: четырех связывающих ($\sigma^{\text{св}}2s$, $\sigma^{\text{св}}2p$ и две $\pi^{\text{св}}2p$) и четырех разрыхляющих ($\sigma^{\text{разр}}2s$, $\sigma^{\text{разр}}2p$ и две $\pi^{\text{разр}}2p$). Суммарно оба атома

селенной оказывается и связывающая $\sigma^{св}2s$ -орбиталь, и разрыхляющая $\sigma^{разр}2s$ -орбиталь. В таком случае на энергетической диаграмме их можно не изображать.

В молекуле кислорода O_2 по сравнению с молекулой азота появляются еще два электрона. Они попадают на разрыхляющие 2π -орбитали, причем в соответствии с правилом Хунда на каждой из этих вырожденных по энергии орбиталей располагается по одному электрону. Кратность связи в кислороде уменьшается на единицу и становится равна двум. При этом в молекуле кислорода есть два неспаренных электрона, что находится в полном соответствии с его парамагнитными свойствами.

Итак, метод молекулярных орбиталей объясняет еще один любопытный экспериментальный факт — магнитные свойства кислорода. Предоставим вам возможность самостоятельно поразмышлять над тем, почему энергия связи в молекуле F_2 ниже, чем в молекулярном ионе F_2^+ .

На основе метода МО ЛКАО разработаны многие квантово-химические методы расчета длины и энергии связей, распределения электронной плотности в молекулах. Однако для дальнейшего изучения материала нам вполне подойдет более простой для понимания метод валентных связей.



1. Оцените возможность существования в газовой фазе молекул Li_2 , Be_2 , Ne_2 , а также молекулярного иона O_2^- .
2. Изобразите с точки зрения метода МО ЛКАО электронные диаграммы молекулы F_2 и молекулярного иона O_2^+ . Будет ли указанный ион содержать неспаренные электроны?
3. Почему существование молекулярного иона Ne_2^+ возможно, а иона Ne_2^- нет?
4. В какой из частиц — N_2 или N_2^+ — энергия связи больше? Какова кратность связей в указанных частицах?
5. Сформулируйте условие, выполнение которого необходимо для образования связи между двумя атомами при взаимодействии их атомных орбиталей.

§ 11. Основные типы межмолекулярного взаимодействия.

Единая природа химической связи

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Между частицами веществ с металлическим или ионным видом связи существуют силы взаимного притяжения, позволяющие кристаллам сохранять свою форму, а жидкостям — собственный объем.

Большинство веществ с ковалентным видом связи образовано более или менее прочными молекулами. Но каким образом отдельные молекулы в твердых или жидких веществах связаны друг с другом, почему

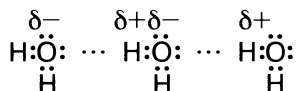
они не разлетаются в разные стороны, подобно атомам благородных газов? Иными словами, какова природа сил межмолекулярного притяжения?

Одним из наиболее важных типов межмолекулярного взаимодействия является водородная связь. Она возникает между молекулами, в состав которых входит атом водорода, связанный с атомами наиболее электроотрицательных элементов: фтора, кислорода, азота, реже хлора или серы.

Типичным веществом, образующим достаточно прочные межмолекулярные водородные связи, является вода.

Полярность ковалентной связи O—H довольно значительна, в результате смещения общей электронной пары к более электроотрицательному атому кислорода атом водорода приобретает частичный положительный заряд $\delta+$. Его 1s-орбиталь оказывается почти свободной. При сближении с атомом кислорода другой молекулы между ними возникает взаимное притяжение. Ведь атом кислорода в молекуле воды обладает избыточной электронной плотностью $\delta-$, имеет две неподеленные электронные пары.

С одной стороны, такое притяжение носит электростатический характер. С другой стороны, возможно незначительное перекрывание заполненной орбитали атома кислорода и частично вакантной орбитали атома водорода, т. е. взаимодействие напоминает ковалентную связь. Понятно, что истинную вторую ковалентную связь атом водорода образовать не может, не разорвав «отношений» со своим атомом кислорода. Подобную связь между атомами называют водородной и обозначают тремя точками:

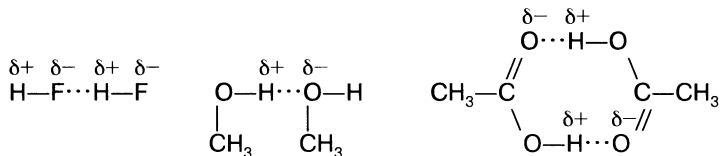


! Химическую связь между положительно поляризованными атомами водорода одной молекулы и атомами наиболее электроотрицательных элементов другой молекулы, имеющими неподеленные электронные пары, называют **межмолекулярной водородной связью**.

Понятно, что одним из атомов, участвующих в образовании водородной связи, должен быть атом электроотрицательного элемента, обеспечивающий высокую поляризацию связи с водородом — вторым участником этого процесса. Но почему именно с водородом? Например, кремний или бор еще менее электроотрицательные элементы. Как следует из самого названия, такую связь может образовывать только атом водорода. У него нет внутренних электронных слоев, следовательно, не возникает отталкивания от неподеленной электронной пары атома кислорода соседней молекулы.

Достаточно прочные водородные связи образуются между молекулами фтороводорода. Среди органических соединений наличие водород-

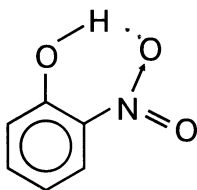
ных связей характерно для спиртов, карбоновых кислот. Даже в газовой фазе можно обнаружить димерные молекулы карбоновых кислот, связанные двумя водородными связями:



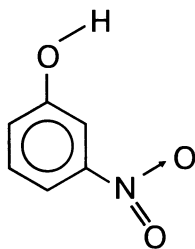
Энергия водородной связи в среднем составляет от 5 до 20 кДж/моль, что примерно на порядок меньше энергии ковалентной связи.

Несмотря на достаточно ограниченный круг соединений, для которых характерно образование водородной связи, ее значение огромно. Именно благодаря значительному межмолекулярному взаимодействию вода обладает аномальными физическими свойствами: высокими температурами кипения и плавления, большой теплоемкостью, увеличением плотности при переходе из твердого состояния в жидкое. Эти аномалии играют важнейшую роль в существовании жизни на Земле.

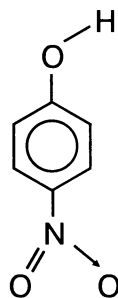
В некоторых органических молекулах водородная связь может возникать между двумя функциональными группами. В этом случае ее называют **внутримолекулярной**. Сравните, например, температуры плавления изомерных нитрофенолов:



$t_{\text{пл}} 45^{\circ}\text{C}$



$t_{\text{пл}} 97^{\circ}\text{C}$



$t_{\text{пл}} 114^{\circ}\text{C}$

Сравнительно низкая температура плавления 2-нитрофенола объясняется тем, что для него характерна внутримолекулярная водородная связь, в то время как молекулы в 3-нитрофеноле и 4-нитрофеноле сцеплены друг с другом за счет межмолекулярных водородных связей. Для разрыва этих связей при переходе из твердого состояния в жидкое требуется большее количество тепловой энергии.

Внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи играют огромную роль в химии природных органических соединений. В белках, например, витки спирали полимерной макромолекулы скреплены обра-

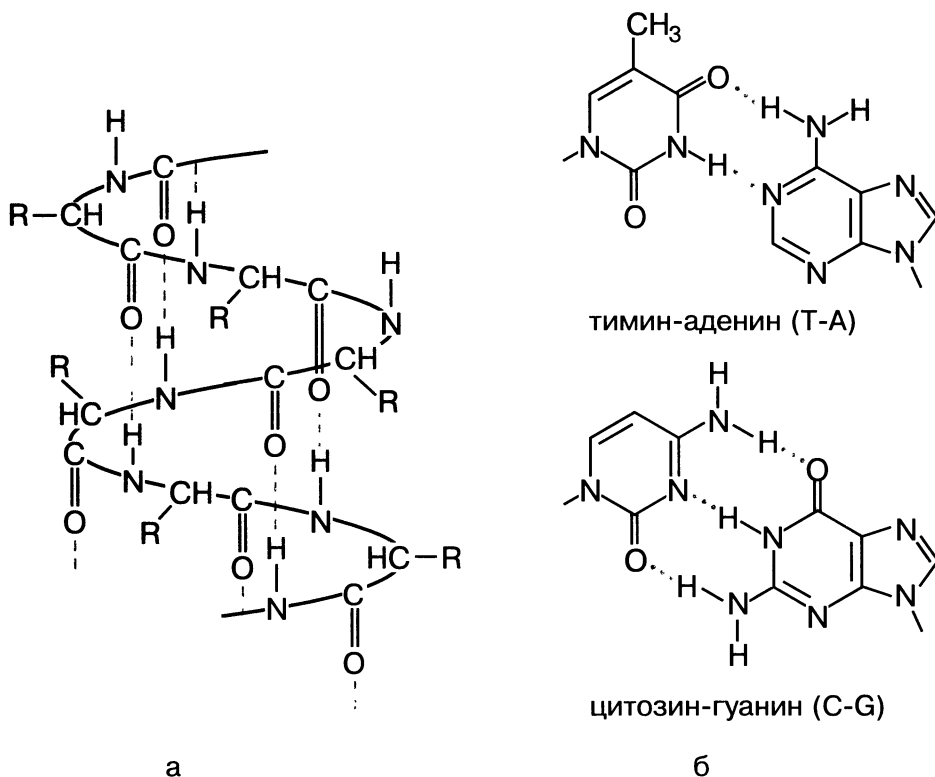


Рис. 20. Образование водородных связей между пептидными фрагментами в белках (а) и азотистыми основаниями в нуклеиновых кислотах (б)

зованием внутримолекулярных водородных связей между атомами кислорода и водорода пептидных фрагментов (рис. 20, а).

Молекулы дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) представляют собой двойные спирали, в которых две цепи нуклеотидов связаны друг с другом водородными связями. При этом действует принцип комплементарности пиримидиновых и пуриновых оснований: тимин комплементарен аденину, а цитозин — гуанину (рис. 20, б). Из курсов органической химии и биологии вы знаете, что такая избирательность в выборе партнера при образовании водородной связи обеспечивает функционирование биологического механизма копирования молекул.

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Водородная связь — особый тип межмолекулярного взаимодействия, причем весьма специфический. Каким же образом связаны между собой молекулы веществ, не образующих водородных связей?

Прежде всего вспомним, что ковалентная связь между атомами с различной электроотрицательностью является полярной. Количественной мерой полярности связи служит величина дипольного момента. Дипольный момент — векторная величина, направленная (условно) от центра положительно заряженного атома к центру отрицательно заряженного. Дипольный момент молекулы в целом равен сумме дипольных моментов всех связей.

Например, молекула оксида серы(IV) полярна, ее дипольный момент отличен от нуля. В тетрахлорметане каждая из четырех связей C—Cl является полярной, но сумма дипольных моментов связей равна нулю, CCl_4 — неполярное вещество:



Исследуя физические свойства газообразных веществ, голландский физик Я. Ван-дер-Ваальс обнаружил, что при больших давлениях и низких температурах давление реальных газов отличается от величины, рассчитанной по уравнению состояния идеального газа. Такое отличие ученый объяснил существованием между молекулами сил притяжения, которые были названы его именем.

❗ Связи между молекулами, обусловленные электростатическим дипольным взаимодействием, называют **силами Ван-дер-Ваальса**.

При сближении двух полярных молекул они ориентируются в пространстве таким образом, что положительный заряд одного диполя располагается рядом с отрицательным зарядом другого диполя, между ними возникает сила электростатического притяжения. Такое взаимодействие между полярными молекулами называют **ориентационным**.

Полярная молекула, приближаясь к неполярной, оказывает на нее *поляризующее* действие, т. е. вызывает, *индуцирует* появление дипольного момента. Индуцированный диполь, естественно, взаимодействует с дипольным моментом первой молекулы; такой тип ван-дер-ваальсова взаимодействия называют **индукционным**.

Но ведь существует большое количество веществ с неполярными молекулами. Почему иод обладает кристаллической структурой? Какие силы удерживают его молекулы в узлах кристаллической решетки? Почему метан можно перевести в жидкое состояние?

Вследствие непрерывного движения электронов даже неполярную молекулу можно рассматривать как быстро изменяющийся во времени диполь. Две неполярные частицы, находящиеся рядом друг с другом, могут приобретать мгновенные дипольные моменты: появление у одной молекулы разделения зарядов моментально вызывает ответную реакцию другой молекулы. Оба диполя притягиваются друг к другу, и такое взаимодействие носит название **дисперсионного**.

Вклад различных типов межмолекулярного взаимодействия в суммарную энергию притяжения молекул в значительной мере зависит от природы вещества, однако, как ни странно, доля дисперсионного взаимодействия обычно максимальна.

Энергия сил Ван-дер-Ваальса сравнима с прочностью водородных связей и составляет в среднем от 5 до 30 кДж/моль. Например, чтобы перевести 1 моль хлора из твердого состояния в газообразное, т. е. разрушить все межмолекулярные связи, необходимо затратить 25,2 кДж/моль.

ЕДИНАЯ ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Деление химической связи на виды носит условный характер.

Для металлической связи, обусловленной притяжением электронов и ионов металлов, характерны некоторые признаки ковалентной связи, если принять во внимание перекрывание электронных орбиталей атомов. В образовании водородной связи, помимо электростатического притяжения, не последнюю роль играет донорно-акцепторный характер взаимодействия положительно поляризованного атома водорода с неподеленной электронной парой электроотрицательного неметалла.

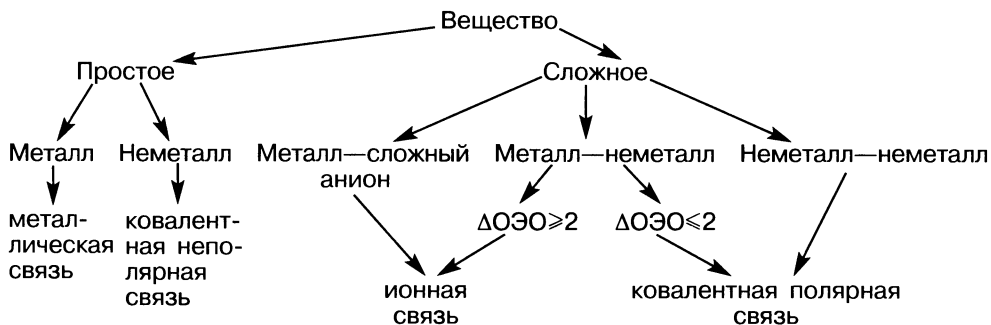
Резкую границу между ионной и ковалентной полярной связями также провести невозможно. Более того, ионную связь можно рассматривать как крайне поляризованную ковалентную. Где же та грань, которая отделяет ионную связь от ковалентной полярной?

Отнести любую связь металл—неметалл к ионному виду нельзя. По мере увеличения числа валентных электронов у металлов суммарная прочность их связи с ядром усиливается, а способность к образованию ионных связей уменьшается. С одной стороны, алюминий с тремя электронами на внешнем энергетическом уровне даже с галогенами образует связи, носящие частично ковалентный характер. С другой стороны, уменьшение электроотрицательности неметалла также приводит к усилению ковалентного характера его связи даже с активным металлом.

Принято считать ионной химическую связь между атомами элементов, разность электроотрицательностей которых больше или равна двум (по шкале Полинга). Например, в оксиде натрия связь ионная ($3,44 - 0,93 = 2,51$), а в бромиде магния ковалентная полярная ($2,96 - 1,31 = 1,65$).

В сложном веществе возможны разные виды связей между атомами. В основаниях связь между атомами кислорода и водорода ковалентная полярная, а между катионом металла и гидроксид-анионом ионная. В пероксиде натрия (Na_2O_2) два атома кислорода связаны друг с другом ковалентной неполярной связью, а с катионами натрия — ионной. Молекулы этиленгликоля ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) содержат ковалентные неполярные и ковалентные полярные связи, а между молекулами образуются прочные водородные связи.

Для того чтобы определить наличие в веществах тех или иных химических связей, можно воспользоваться приведенной ниже схемой.

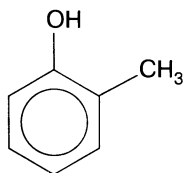


межмолекулярная ← (для HF, H₂O, NH₃, спиртов, карбоновых кислот)
водородная связь

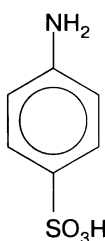
Причиной единства всех видов химических связей служит их одинаковая физическая природа — электронно-ядерное взаимодействие. Образование любой химической связи представляет собой результат взаимодействия электрических полей, создаваемых положительно заряженными ядрами и электронными оболочками атомов, сопровождающегося понижением энергии.



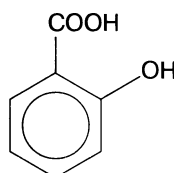
1. Какие из перечисленных веществ способны к образованию межмолекулярных водородных связей: водород, этан, этанол, этаналь, уксусная кислота, гидрид натрия, целлюлоза?
2. Имеются водные растворы метилового спирта и формальдегида. Изобразите все возможные варианты образования водородных связей между молекулами в данных растворах.
3. В каких органических соединениях возможно образование внутримолекулярной водородной связи?



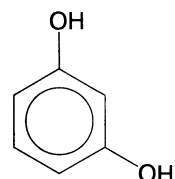
о-крезол



сульфаниловая кислота



салициловая кислота



резорцин

4. Какой из перечисленных альдегидов имеет наименьшую температуру плавления: 2-гидроксibenзальдегид (салициловый альдегид), 3-гидроксibenзальдегид, 4-гидроксibenзальдегид? Почему?
5. Жидкий аргон имеет температуру кипения −197 °С. Какой из типов межмолекулярного взаимодействия связывает атомы этого вещества в жидком состоянии?

6. Теплотой испарения называют количество энергии, которое необходимо затратить для перевода 1 моль вещества из жидкого агрегатного состояния в газообразное. Эта величина отчасти характеризует степень межмолекулярного взаимодействия частиц жидкости. Объясните, почему теплоты испарения веществ уменьшаются в ряду: вода (39,30 кДж/моль), аммиак (23,40 кДж/моль), хлороводород (16,30 кДж/моль), оксид углерода(II) (5,85 кДж/моль). Как изменяются температуры кипения веществ в данном ряду?

7. Запишите формулы перечисленных веществ в пять колонок, учитывая наличие в них ковалентных неполярных, ковалентных полярных, ионных, металлических и водородных связей (при наличии в веществе нескольких видов связей его формулу записывайте во всех соответствующих колонках): оксид калия, муравьиная кислота, этиленгликоль, хлорид серы(IV), пероксид натрия, фосфор белый, гидроксид рубидия, ртуть, бромид алюминия, пропан, фтор, аммиак.

§ 12. Комплексные соединения

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

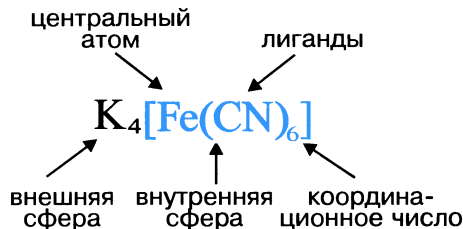
При рассмотрении видов химической связи мы обращали внимание на то, что силы притяжения возникают не только между атомами, но и между молекулами и между ионами. Такое взаимодействие часто приводит к образованию новых, более сложных частиц. При этом наблюдают определенное расположение в пространстве (координацию) взаимодействующих частиц. Образующиеся при этом вещества называют **комплексными** (или *координационными*) **соединениями**.

Основоположником учения о комплексных соединениях считают швейцарского химика, лауреата Нобелевской премии А. Вернера. Большой вклад в развитие координационной химии внесли российские ученые Л. А. Чугаев, И. И. Черняев, А. А. Гринберг и др.

Общепринятого определения комплексных соединений не существует. Это объясняется большим разнообразием их строения и свойств, однако любой комплекс можно рассматривать как *сочетание более простых молекул и ионов, способное к самостоятельному существованию в растворах или кристаллическом состоянии*.

В большинстве комплексных соединений можно выделить центральный атом (**комплексообразователь**) и непосредственно связанные с ним молекулы или ионы — так называемые **лиганды**. Центральный атом и лиганды образуют **внутреннюю сферу** комплекса, при написании формулы соединения ее обычно изображают в квадратных скобках. Число лигандов во внутренней сфере комплекса называют **координационным числом**. Если внутреннюю сферу комплекса окружают другие молекулы или ионы, они составляют **внешнюю сферу**. Проиллюстрируем все перечисленные понятия на примере известной вам

комплексной соли — гексацианоферрата(II) калия (желтой кровяной соли):



В гексацианоферрате(II) калия комплексообразователем служит катион Fe^{2+} с координационным числом, равным шести, лигандами являются цианид-анионы CN^- . Внутренняя сфера $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ представляет собой комплексный анион с зарядом 4–, который легко рассчитать суммированием заряда иона-комплексообразователя и общего заряда всех лигандов. Катионы калия выполняют роль внешней сферы. Обратите внимание, что суммарный заряд формульной единицы комплексного соединения равен нулю.

В качестве комплексообразователей могут выступать катионы металлов (чаще всего *d*-элементов, обладающих большим числом вакантных орбиталей), нейтральные атомы металлов (никель, хром) и относительно редко атомы неметаллов (бор, фосфор, кремний). Лигандами в большинстве комплексных соединений являются анионы или нейтральные молекулы, как неорганические, так и органические. Чаще всего лиганд содержит атом неметалла, обладающий неподеленной электронной парой и способный выступать в качестве донора при образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму.

При чем здесь донорно-акцепторные связи? Мы подошли к решению вопроса о природе химических связей в комплексных соединениях.

Объяснить строение комплексов можно как с позиции теории валентных связей, так и с точки зрения метода молекулярных орбиталей. В любом случае за основу принимается донорно-акцепторное взаимодействие центрального атома и лиганда.

При добавлении раствора иодида калия к раствору соли ртути(II) образуется осадок иодида ртути:

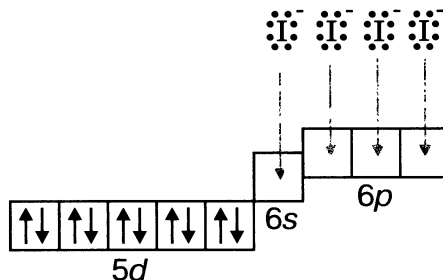


Однако в избытке иодида калия осадок растворяется в результате образования комплексного соединения — тетраиодмеркурата калия:



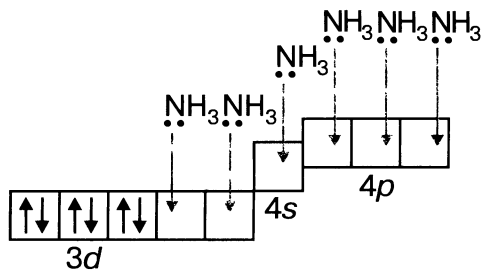
Для образования комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ с координационным числом, равным 4, ион ртути предоставляет четыре вакантные орбитали — одну *6s*- и три *6p*-орбитали:





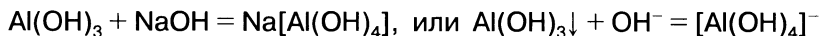
Каждый из четырех иодид-анионов за счет одной неподеленной электронной пары образует с катионом ртути четыре ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму.

Наиболее часто в комплексных соединениях встречается координационное число, равное шести. Например, в комплексном ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ион кобальта освобождает для неподеленных электронных пар молекул аммиака шесть орбиталей — две $3d$ -, одну $4s$ - и три $4p$ -орбитали:

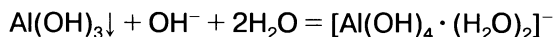


Аналогичная картина в анионном комплексном ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с той лишь разницей, что лиганды в данном случае представляют собой анионы, а не нейтральные молекулы.

Вам хорошо знакома реакция гидроксида алюминия с избытком щелочи, иллюстрирующая его амфотерные свойства:



Однако доказано, что координационное число алюминия в этом веществе равно шести. Поэтому, строго говоря, в данной реакции образуется не тетрагидроксиалюминат-анион, а тетрагидросолиакваалюминат, содержащий во внутренней сфере в качестве лигандов еще две молекулы воды:

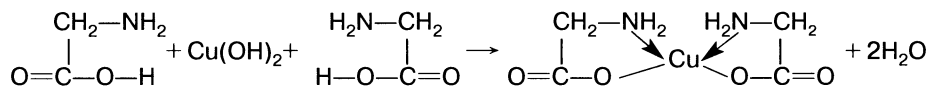


Встречаются комплексы с координационным числом, равным двум. Известный вам аммиачный раствор оксида серебра представляет собой не что иное, как комплексное соединение гидроксид диаммин-

серебра(I). Суммарно реакцию его получения можно представить уравнением



Во всех приведенных выше комплексных соединениях внутренняя сфера имеет заряд, что предполагает наличие внешней сферы, его компенсирующей. В то же время существуют комплексные соединения, представленные только внутренней сферой. С некоторыми из них вы познакомились в курсе органической химии. Например, гидроксид меди(II) растворяется при добавлении аминокислоты (глицина) с образованием комплексного соединения синего цвета:

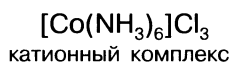


Глицинат меди представляет собой нейтральную молекулу, поэтому внешняя сфера у этого комплексного соединения отсутствует. Не правда ли, катион меди схвачен в комплексе, словно клешнями? Такие соединения называют **хелатными** (от греч. *chelate* — клешня).

Чему равно координационное число иона меди в данном веществе? Поскольку катион Cu^{2+} образует четыре химические связи (две с атомами кислорода и две с атомами азота по донорно-акцепторному механизму), его координационное число равно четырем.

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С точки зрения *заряда комплексной частицы* все комплексные соединения можно разделить на катионные, анионные и нейтральные:



Катионные комплексы образуют катионы металлов, координирующие вокруг себя нейтральные или анионные лиганды, причем суммарный заряд лигандов меньше по абсолютной величине, чем степень окисления комплексообразователя. В **анионных комплексах**, напротив, лигандов-анионов такое число, что суммарный заряд комплексного аниона отрицателен.

Нейтральные комплексы могут быть трех видов. Приведенный в качестве примера тетракарбонил никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — пример образования комплекса нейтрального атома металла с нейтральными лигандами. В качестве лиганда может выступать и органическое вещество: соединение $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ называют дибензолхромом. В комплексах другого вида: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ — заряды комплексообразователя и лигандов уравнивают друг друга. Примерами нейтральных комплексов без внешней сферы могут служить хелатные соединения.

Классифицировать комплексные соединения можно *по природе лиганда*.

Среди соединений с нейтральными лигандами различают аквакомплексы, аммиакаты, карбонилы металлов.

Вы знаете, что катионы металлов в водных растворах окружены полярными молекулами воды — гидратной оболочкой. Однако часть этих молекул воды не просто электростатически притягивается к катиону, а входит в его координационную сферу, образуя комплексные ионы. Комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов молекулы воды, называют **аквакомплексами**.

При кристаллизации вещества из раствора катион захватывает часть молекул воды, которые попадают в кристаллическую решетку соли. Такие вещества мы называли *кристаллогидратами*, но никогда не задумывались над тем, что большинство из них представляет собой аквакомплексы. Например, кристаллогидрат $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ точнее изображать в виде комплексной соли $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

Помимо молекул воды, входящих в координационную сферу, в кристаллогидратах могут содержаться молекулы кристаллизационной воды. Хорошо известные вам медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ представляют собой комплексные соединения $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Доказательством справедливости этих представлений служит тот факт, что кристаллизационная вода связана с веществом менее прочно, чем координационная, она в первую очередь покидает кристалл при нагревании.

Катионные аквакомплексы называют подобно обычным солям, при этом природу лиганда указывают термином *аква-*, например $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — хлорид гексаакваалюминия.

Комплексные соединения с молекулами аммиака в качестве лиганда называют **аммиакатами**. В названии комплекса на присутствие аммиака в координационной сфере указывает термин *аммин-* (обратите внимание: с двумя **м**), например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ — хлорид гексаамминплатины(IV).

Карбонилами металлов называют комплексные соединения, в которых лигандами служат молекулы оксида углерода(II), например $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ — пентакарбонил железа, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — тетракарбонил никеля.

В анионных комплексах в качестве лигандов выступают гидроксид-анионы (*гидроксокомплексы*) или анионы кислотных остатков (*ацидокомплексы*). Помимо анионов, во внутреннюю сферу также могут войти нейтральные молекулы. Отрицательный заряд комплексного иона отражают добавлением к латинскому названию комплексообразователя суффикса **-ат**:

$\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ — тетрафторбериллат калия;

$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ — тетрагидроксодиаквацинкат натрия;

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ — гексанитритокобальтат(III) калия.

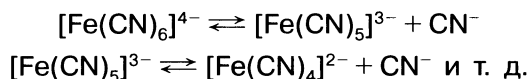
Помимо гидроксокомплексов и солей, катионные комплексные соединения по своей природе могут являться кислотами, например гексафторсурьмяная кислота $\text{H}[\text{SbF}_6]$.

СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

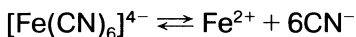
Одним из важнейших свойств комплексных соединений является их диссоциация в водных растворах. Большинство растворимых в воде ионных комплексов — сильные электролиты, они диссоциируют на внешнюю и внутреннюю сферы:



Комплексные ионы достаточно устойчивы, они являются слабыми электролитами, ступенчато отщепляя в водный раствор лиганды:



Нетрудно догадаться, что для гексацианоферрат-аниона таких ступеней по числу лигандов будет шесть. Суммарное уравнение диссоциации комплексного иона имеет вид



Существует ли количественный показатель прочности комплексного соединения? Посмотрите внимательно на последнее уравнение. Оно отражает некоторый обратимый процесс, в котором устанавливается равновесие. Чем сильнее положение равновесия смещено вправо, тем менее устойчив комплексный ион, и наоборот. Какая физическая величина характеризует положение равновесия в обратимом процессе? Конечно, это константа равновесия. Применительно к диссоциации комплексных соединений эту константу называют **константой нестойкости**. Как и любая константа равновесия, она равна отношению произведения равновесных концентраций конечных продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ. При этом соответствующие концентрации необходимо возвести в степень, равную коэффициенту в уравнении диссоциации:

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

Постарайтесь разобраться в обилии квадратных скобок: какие из них обозначают равновесную концентрацию иона, какие ограничивают комплексную частицу.

Чем меньше константа нестойкости комплекса, тем в меньшей степени он распадается на ионы, тем устойчивее это соединение. Например, сравнивая значения констант нестойкости аммиакатов меди ($K_n = 9,33 \cdot 10^{-13}$) и кадмия ($K_n = 2,75 \cdot 10^{-7}$):



можно сделать вывод, что более прочный комплекс образует катион меди.

Комплексные соединения очень широко применяют в химии, химической технологии, металлургии, во многих других отраслях промышленности и в сельском хозяйстве.

Образование комплексных соединений позволяет перевести в раствор многие труднорастворимые соединения. Вы уже знаете, как легко растворяются в водном растворе аммиака гидроксид меди(II) и оксид серебра(I), в избытке щелочей переходят в раствор амфотерные гидроксиды. На этом свойстве основано извлечение металлов из руд в процессе получения, разделение и очистка платиновых и редкоземельных металлов, разделение катионов металлов в аналитической химии.

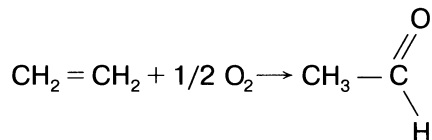
В аналитической химии комплексные соединения применяют особенно часто. Вспомните известные вам качественные реакции на неорганические катионы: на Fe^{2+} — взаимодействие с красной кровяной солью $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, на Fe^{3+} — взаимодействие с желтой кровяной солью $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или с роданидом калия KSCN ; качественные реакции на многоатомные спирты с гидроксидом меди(II), на фенолы — с солями Fe^{3+} , на альдегиды — с реактивом Толленса, на восстанавливающие углеводы — с реактивом Фелинга. Этот перечень можно продолжать очень долго.

Карбонилы металлов, устойчивость которых невысока, легко разлагаются на свободный металл и газообразный оксид углерода(II). На этом свойстве основано нанесение очень тонких и прочных металлических покрытий (например, никелирование), а также получение очень чистых металлов.

С помощью комплексообразования в промышленности умягчают воду, связывая катионы магния и кальция в прочные комплексы. Комплексы металлов с органическими лигандами, относительно легко усваиваемые организмом, используют в качестве добавок в рацион скота и птицы.

Свойства анионов и нейтральных молекул, попавших во внутреннюю сферу комплекса в качестве лигандов, значительно изменяются: форма частицы искажается, иными становятся длины связей, их прочность, электронное окружение атомов. Естественно, изменяются их химические свойства, реакционная способность.

Изучая органическую химию, вы познакомились с замечательной реакцией — окислением этилена в уксусный альдегид:



В отсутствие катализатора этилен окисляется кислородом только до углекислого газа и воды. Остановить реакцию на промежуточных стадиях не удастся. Катализатором окисления этилена до уксусного альдегида являются растворы комплексных соединений палладия(II) с добавками CuCl_2 . Этот метод получил название Вакер-процесс.

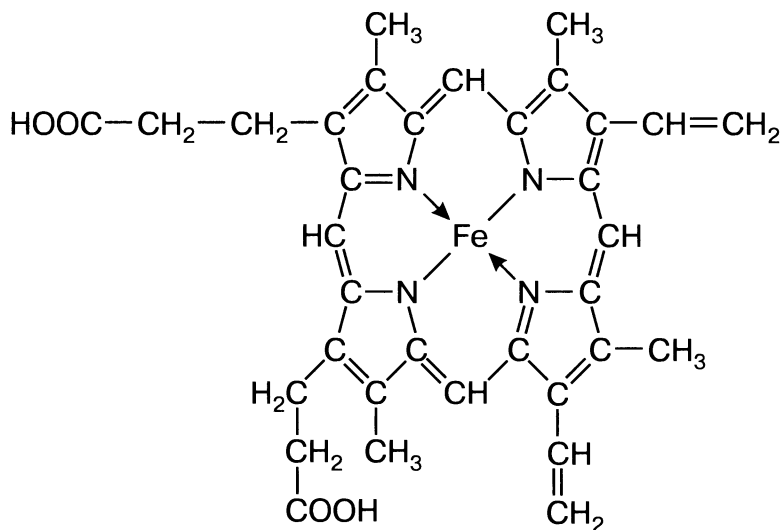
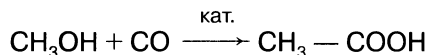


Рис. 21. Фрагмент молекулы гемоглобина

После создания теории комплексных соединений А. Вернера металлокомплексный катализ выделился в самостоятельное направление каталитической химии. Подобные процессы протекают в мягких условиях, часто при комнатной температуре и нормальном давлении в водных растворах. С использованием комплексных соединений гидрируют ненасыщенные соединения, осуществляют реакции гидратации алкинов, окисляют этилен в ацетальдегид. Между лигандами в координационной сфере комплекса происходят необычные реакции, не осуществимые в обычных условиях. Например, анион диоксидкарбонил родия(I) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ катализирует превращение метанола в уксусную кислоту, внедряя карбонильную группу между атомами углерода и кислорода (реакция карбонилирования):



Огромную роль комплексные соединения играют в природе. Многие жизненно важные вещества представляют собой комплексы катионов металлов с органическими лигандами. К таким веществам относятся хлорофилл и витамин B_{12} , гемоглобин крови и многие ферменты. На рисунке 21 изображена небелковая часть молекулы гемоглобина, которую называют **гемом**. Катион железа(II) окружен кольцевидной органической молекулой, выполняющей роль четырехдентатного лиганда. Основу этого «ореола» составляют четыре связанных между собой азотсодержащих гетероцикла (пиррола) — так называемое *порфириновое кольцо*. С центральным атомом железа связана полипептидная

часть молекулы — белок глобин, а также молекула кислорода, которая на такой роскошной карете совершает вояж от легких к каждой клетке живого организма.

Структуру молекулы гемоглобина напоминает структура молекулы хлорофилла, в которой роль комплексообразователя играет катион магния. Центральным ионом комплекса витамина B_{12} служит катион Co^{2+} .



1. Напишите формулы следующих комплексных соединений: гексахлороплатинат(II) калия, хлорид диаминсеребра(I), тетрацианомеркурат(II) натрия. Укажите внешнюю и внутреннюю сферы комплексов, комплексообразователь, лиганды, координационное число комплексов.

2. Назовите следующие комплексные соединения: $K_3[Cr(OH)_6]$, $(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$, $[Cr(H_2O)_3F_3]$, $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. Определите среди них катионные, анионные и нейтральные комплексы. Напишите уравнения диссоциации данных комплексных соединений и комплексных ионов.

3. Качественной реакцией на ион меди в растворе служит образование ярко-синего комплексного иона тетраамминмеди(II). Напишите молекулярное и сокращенное ионное уравнения взаимодействия хлорида меди(II) с раствором аммиака.

4. Константы нестойкости гексацианоферратов железа(II) и (III) равны соответственно $1,0 \cdot 10^{-24}$ и $1,0 \cdot 10^{-34}$. Какой из ионов более устойчив? Напишите суммарные уравнения диссоциации и выражения констант нестойкости данных комплексных ионов.

5. Эффектный опыт «Исцеление раны» демонстрируют следующим образом. Тыльную сторону ладони смачивают разбавленным раствором хлорида железа(III) и проводят по ней обратной стороной ножа, смоченного раствором роданида аммония. Появляется «кровоточащая резаная рана». Если протереть «порезанное место» ватой, смоченной раствором фторида натрия, «рана» исчезает. Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения химических реакций. Для справки: комплексное соединение $[Fe(SCN)_3]$ обладает кроваво-красной окраской, комплексный ион $[FeF_6]^{3-}$ бесцветен, константы нестойкости указанных комплексов равны соответственно $2,34 \cdot 10^{-5}$ и $7,94 \cdot 10^{-17}$.

6. Напишите структурную формулу медной соли аминокислоты (глицина), представляющей собой хелатное соединение, если известно, что глицин является бидентатным лигандом, а координационное число меди в этом комплексе равно 4.

7. Среди указанных лигандов укажите бидентатные: вода, этилендиамин, аммиак, цианид-анион, оксалат-анион (остаток щавелевой кислоты), гидроксид-анион, нитрит-анион.

§ 13. Пространственное строение молекулярных частиц

ТЕОРИЯ ГИБРИДИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ОРБИТАЛЕЙ И ТЕОРИЯ ОТТАЛКИВАНИЯ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР

В названии параграфа вы увидели словосочетание *молекулярные частицы*. Это общий термин для обозначения нейтральных молекул и сложных (молекулярных) ионов (NH_4^+ , SO_3^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$).

Как вы знаете, молекулой называют электронейтральную совокупность атомов, связанных между собой в строго определенной последовательности ковалентными связями. Если такая совокупность обладает электрическим зарядом и способна к самостоятельному существованию, ее называют **молекулярным ионом**.

Изучая виды химической связи, вы поняли, что понятие «молекула» применимо только к веществам, в которых между атомами образуются ковалентные связи, да и то не ко всем. Это объясняется свойствами ковалентной связи: ее направленностью, насыщенностью, абсолютной однозначностью того, между какими атомами химическая связь существует, а между какими нет. Само слово «молекула» ассоциируется у нас с неким подобием фигурки из пластилиновых шариков, когда мы условно можем отделить одну молекулу от других, повертеть ее в пространстве, рассмотреть с разных сторон. Можно говорить о молекулах воды, уксусной кислоты, ДНК, хлора, но сочетания «молекула карбоната кальция», «молекула меди», «молекула алмаза» смысловой нагрузки не несут.

Выберем для рассмотрения молекулярные частицы типа AB_n , где А — центральный атом, связанный с несколькими другими атомами (например, в NH_3), молекулами (например, в $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) или ионами (например, в $[\text{HgI}_4]^{2-}$), условно обозначенными В.

Итак, мы выяснили, что молекула или молекулярный ион AB_n имеет в пространстве определенную форму. Если соединить центры ядер атомов, получится некоторая геометрическая фигура. От чего же зависит форма молекулы, какой фактор определяет ее архитектуру, валентные углы между связями В—А—В? Логично было бы предположить, что форму молекулы определяет число атомов В, связанных с атомом А. Следовательно, все молекулы типа AB_2 должны иметь одну форму, AB_3 — другую и т. д. С появлением физических методов исследования, позволяющих экспериментально определять геометрию молекул, выяснилось, что это не так. Молекула BF_3 , например, представляет собой правильный треугольник, а молекула NH_3 — пирамиду.

Для объяснения пространственного расположения атомов в молекуле используют **теорию гибридизации** Л. Полинга или **теорию отталкивания валентных электронных пар** Р. Гиллеспи.

С гибридизацией орбиталей атома углерода в органических веществах вы знакомились в курсе химии 10 класса. Вспомним некоторые положения этой теории.

! **Гибридизацией** называют процесс взаимодействия электронных орбиталей, приводящий к их выравниванию по форме и энергии.

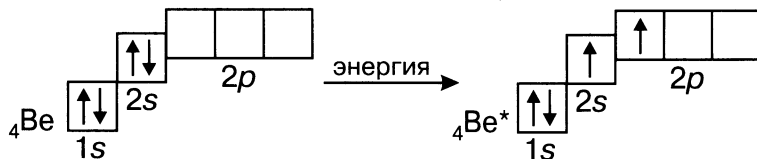
Гибридизации подвергаются только орбитали разных электронных подуровней (например, s - и p -орбитали одного энергетического уровня), в результате чего за счет перекрывания гибридных орбиталей образуются ковалентные связи, совершенно одинаковые по длине и энергии.

Какова движущая сила гибридизации: ведь этот процесс требует затраты энергии? Гибридные орбитали обеспечивают более полное перекрывание с электронными облаками других атомов, в результате чего выделяется гораздо большее количество энергии, чем расходуется на гибридизацию.

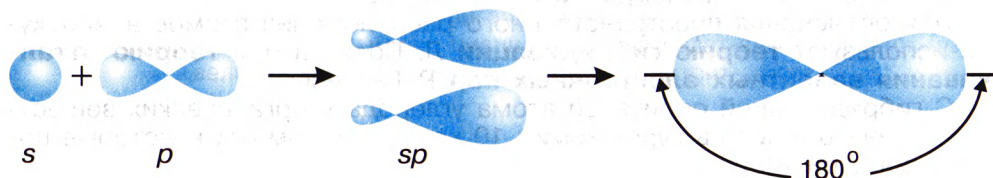
Для предсказания геометрической формы молекулы, образованной атомом в том или ином состоянии гибридизации, на помощь приходит теория отталкивания валентных электронных пар, созданная в 1957 г. канадским физикохимиком Р. Гиллеспи. Сущность теории состоит в том, что все электронные пары атома А в молекуле АВ_n, будь то неподеленные (*несвязывающие*) или образующие ковалентные связи (*связывающие*), отталкиваются друг от друга и стремятся расположиться в пространстве как можно дальше одна от другой. Поэтому *форма молекул и молекулярных ионов определяется имеющимися в них электронными парами, а не числом атомов*. Рассмотрим варианты гибридизации органических и неорганических веществ, а также вопрос, могут ли принимать участие в гибридизации d -орбитали.

ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ОРБИТАЛЕЙ И ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

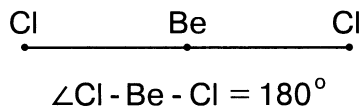
sp -Гибридизация. Электронная конфигурация атома бериллия ${}_4\text{Be}1s^22s^2$. Для того чтобы образовать по обменно-му механизму две ковалентные химические связи, например, в молекуле BeCl_2 , атом бериллия переходит в возбужденное состояние ${}_4\text{Be}^* 1s^22s^12p^1$:



В хлориде бериллия атом Be находится в состоянии sp -гибридизации, т. е. одна s - и одна p -орбитали «перемешиваются», образуя два равноценных sp -гибридных электронных облака:



Обе связи Be—Cl в молекуле совершенно равноценны, поскольку они образованы не *s*- и *p*-орбиталями атома бериллия, а гибридными *sp*-орбиталями. В молекуле типа **AB₂**, к числу которых относится молекула BeCl₂, центральный атом обладает двумя электронными парами. Максимально отталкиваясь друг от друга, они располагаются на одной линии, при этом молекула приобретает линейную форму, валентный угол B—A—B составляет 180°:

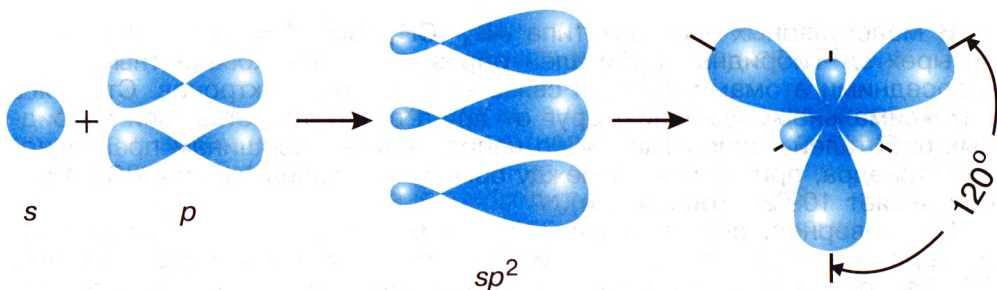


Аналогичный тип гибридизации электронных орбиталей характерен и для атома углерода, например, в оксиде углерода(IV), циановодороде, алкинах (при тройной связи). Все эти молекулы или фрагменты молекул относительно *sp*-гибридного атома углерода имеют линейное строение.

***sp*²-Гибридизация.** В возбужденном состоянии атом бора обладает тремя неспаренными электронами, его электронная конфигурация ${}_5\text{B}^* 1s^2 2s^1 2p^2$:



Как вы знаете, в *sp*²-гибридизации задействованы одна *s*-орбиталь и две *p*-орбитали внешнего энергетического уровня атома:



Состояние *sp*²-гибридизации атома бора наблюдается в соединениях типа **AB₃**, например у фторида бора BF₃. Три ковалентные связи B—F образуются за счет перекрывания гибридных орбиталей атома бора и электронных облаков *p*-типа атомов фтора. В соответствии с теорией Гиллеспи три электронные пары бора максимально отталкивают-

ся в пространстве, располагаясь в плоскости под углом 120° . Молекула фторида бора, как и все частицы состава AB_3 с sp^2 -гибридизацией центрального атома, представляет собой правильный треугольник (рис. 22).

Подобную форму имеют анионы CO_3^{2-} , NO_3^- , а также фрагменты молекул органических соединений, окружающие атом углерода, который находится в состоянии sp^2 -гибридизации (в алкенах, диенах, аренах, альдегидах, кетонах, карбоновых кислотах).

sp^3 -Гибридизация. Тетраэдрическое строение молекулы метана для вас уже хорошо известный факт. В результате взаимодействия одной s -орбитали и трех p -орбиталей образуются четыре новые sp^3 -гибридные орбитали:

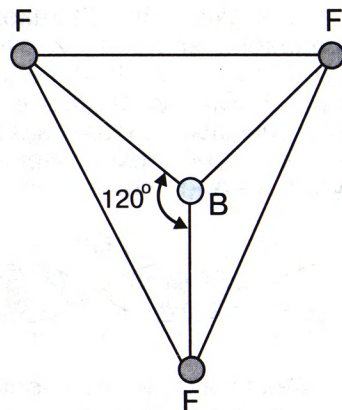
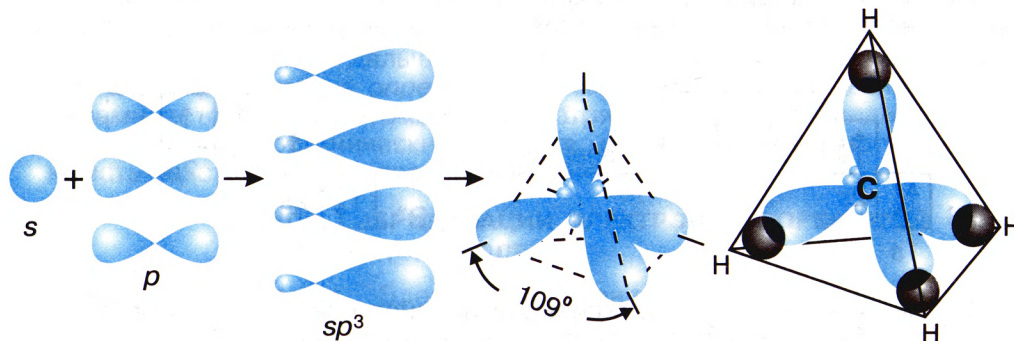


Рис. 22. Строение молекулы фторида бора BF_3



В молекулярных частицах типа AB_4 (CH_4 , SiF_4 , NH_4^+) атом А за счет четырех sp^3 -гибридных орбиталей образует четыре ковалентные связи с соседними атомами. Каждая связь — это пара электронов. Стремясь к максимальному удалению друг от друга в пространстве, оси гибридных орбиталей располагаются по направлению к вершинам правильного тетраэдра, при этом угол между осями, т. е. валентный угол $\text{B}-\text{A}-\text{B}$, составляет $109^\circ 28'$ (рис. 23, а).

Вы, наверное, обратили внимание, что такой тип гибридизации характерен не только для элементов четвертой группы. В молекулах NH_3 , PF_3 , катионе H_3O^+ электронные орбитали центрального атома также находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Их отличие от молекулы, скажем, метана состоит в том, что, помимо трех электронных пар ковалентных связей, атомы азота, фосфора, кислорода на одной из гибридных орбиталей содержат неподеленную пару электронов. Давайте обозначать такой тип молекул формулой AB_3E , где символ Е как раз и указывает на наличие у атома А одной несвязывающей электронной

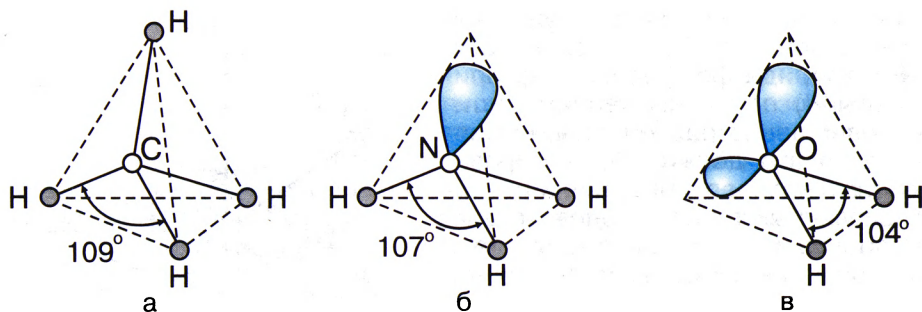


Рис. 23. Пространственное строение молекулы метана (а), аммиака (б) и воды (в). Заштрихованы орбитали, несущие неподеленные электронные пары

пары. Общее число электронных пар атома А равно четырем (три связывающие, одна несвязывающая), их расположение тетраэдрическое, а форма молекулы пирамидальная (рис. 23, б).

В молекулах воды и сероводорода центральный атом также окружен четырьмя парами электронов и находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Однако две пары электронов являются неподеленными, не участвуют в образовании связей. Как обозначить такой тип молекул? В соответствии с принятыми нами обозначениями: **AB₂E₂**. Каково расположение электронных пар в пространстве? Тетраэдрическое. Какую форму имеют молекулы воды и сероводорода? Угловую (рис. 25, в).

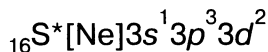
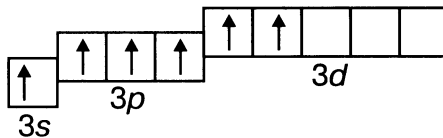
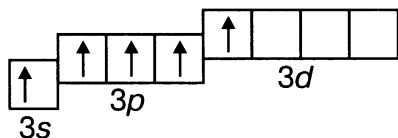
Почему же валентный угол В—А—В от метана к молекуле воды постепенно уменьшается от $109^\circ 28'$ до $104^\circ 27'$? Согласно теории отталкивания валентных электронных пар неподеленные электронные пары отталкивают другие пары сильнее, чем связывающие электроны, т. е. наблюдается закономерность:

уменьшение
силы
отталкивания



неподеленная пара — неподеленная пара
неподеленная пара — связывающая пара
связывающая пара — связывающая пара

Из курса неорганической химии вы знаете, что атом фосфора может проявлять валентность, равную пяти (например, в PCl_5), а сера бывает шестивалентной (SF_6). Для объяснения этого факта мы предполагали, что при возбуждении атома происходит распаривание $3s$ - и $3p$ -электронов с участием $3d$ -орбиталей. (Как вы думаете, почему элементы второго периода такой возможности не имеют?)



Дальнейшая логика рассуждений вам уже понятна. Все связи P—Cl и S—F в хлориде фосфора(V) и фториде серы(VI) по своим характеристикам совершенно равноценны, несмотря на то что должны быть образованы за счет перекрывания орбиталей различных типов. Следовательно, все орбитали центрального атома в этих соединениях одинаковы. Но это возможно только в результате процесса гибридизации, в котором задействованы наряду с s - и p -орбиталями электронные облака d -типа.

sp^3d -Гибридизация. Общее число орбиталей, выравнивающих по форме и энергии, равно в данном случае пяти. Значит, образуется пять новых, гибридных облаков. В молекуле PCl_5 каждое из них участвует в образовании ковалентной связи с атомами хлора, поэтому центральный атом фосфора окружен пятью связывающими электронными парами. Соединения такого типа можно обозначить **AB_5** . Электронные пары «получили команду» максимально удалиться друг от друга. Как они при этом будут располагаться вокруг атома фосфора? Если вы дружите со своим пространственным воображением, оно подскажет вам форму молекулы AB_5 — это тригональная бипирамида. Обратите внимание, что в молекуле есть два типа валентных углов Cl—P—Cl: 120° в плоскости трех атомов хлора и 90° перпендикулярно этой плоскости (рис. 24).

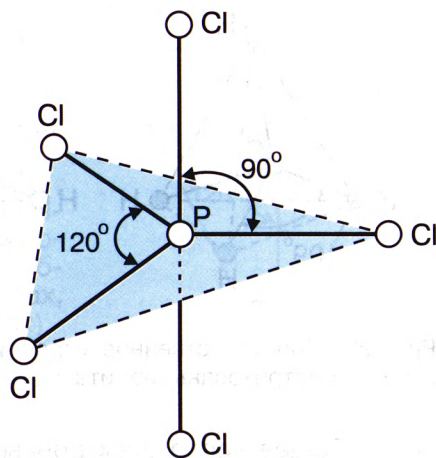


Рис. 24. Пространственное строение молекулы PCl_5

Явление гибридизации встречается не только в мире сложных веществ. Например, аллотропные модификации углерода различаются типом гибридизации атомов. В кристаллической решетке алмаза (рис. 25, а) атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и

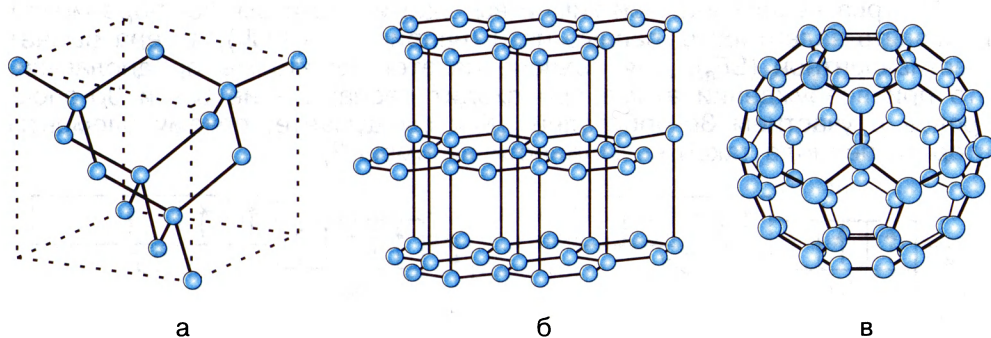


Рис. 25. Структуры алмаза (а), графита (б) и фуллерена (в)

образуют четыре прочные σ -связи под углом $109^\circ 28'$, обуславливая необычайную прочность этого вещества.

В графите орбитали атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Структура этой аллотропной модификации образована плоскими параллельными слоями из правильных шестиугольников (угол $C-C-C$ равен 120°), длина углерод-углеродных связей между слоями значительно больше, они образуются за счет перекрывания негибризованных p -орбиталей (рис. 25, б). Отсюда вытекают и характерные для графита свойства: малая механическая прочность, способность расщепляться на чешуйки, проводить электрический ток в направлении, перпендикулярном плоскости шестичленных циклов.

Третье аллотропное видоизменение углерода — карбин, мелкокристаллический порошок черного цвета, обладающий полупроводниковыми свойствами. Молекулы карбина имеют линейную полимерную структуру, образованы длинными цепочками атомов углерода в состоянии sp -гибридизации. Для таких полимерных цепей можно предположить полииновую ($-C\equiv C-C\equiv C-$) или кумуленовую ($=C=C=C=C=$) структуру.

Сравнительно недавно, в 1985 г. была получена удивительная аллотропная форма углерода — сфера, образованная шестьюдесятью атомами углерода (C_{60}). Каждый атом углерода связан с тремя другими так, что сфера, подобно футбольному мячу, состоит из 12 правильных пятиугольников и 20 правильных шестиугольников (рис. 25, в). Это соединение получило название **фуллерен** в честь американского инженера и архитектора Б. Фуллера, прославившегося созданием очень прочных сферических конструкций (например, геодезический купол выставочного павильона в Сокольниках). Не составляет труда определить, что орбитали атомов углерода в этом соединении также находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.



1. Молекула BeH_2 согласно экспериментальным данным имеет линейное строение. Укажите тип гибридизации атома бериллия в данном веществе и число общих электронных пар.
2. Какую геометрическую форму имеют молекулы двух фторидов: BF_3 и NF_3 ? Ответ поясните.
3. Почему валентный угол $H-E-H$ в молекулах метана, аммиака и воды уменьшается, несмотря на одинаковый тип гибридизации центрального атома?
4. По указанной типологии определите геометрическую форму следующих частиц: $CdBr_2$ (AB_2), $NbCl_5$ (AB_5), $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (AB_4E_2), AsH_3 (AB_3E), $AlCl_3$ (AB_3).
5. Молекула оксида серы(IV) SO_2 полярна, а дипольный момент сульфида углерода CS_2 равен нулю. На основе этих данных определите форму молекул.
6. Приведите примеры органических веществ, строение молекул которых напоминает строение различных аллотропных модификаций углерода.

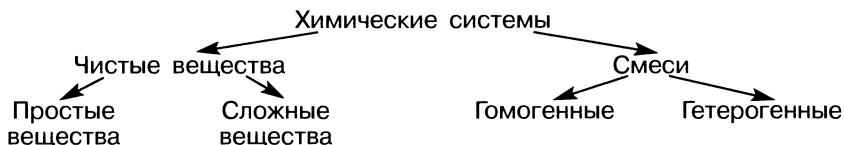
§ 14. Растворы и дисперсные системы

ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И СМЕСИ

Химики часто используют термин «система». Вспомните принцип Ле Шателье: «Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия...» Что же такое система?

! **Химической системой** называют вещество или совокупность веществ, ограниченных от окружающей среды реальными или воображаемыми границами и являющихся предметом рассмотрения с точки зрения их химического состава и свойств.

Классификацию химических систем с точки зрения их однородности и состава можно представить в виде схемы.



Любое чистое вещество характеризуется постоянным составом (кроме бертоллидов) и всегда гомогенно (однородно). Если вещество состоит из одинаковых атомов, т. е. атомов одного и того же элемента, его называют простым. В состав сложных веществ входят атомы двух или более элементов.

Абсолютно чистых веществ в природе не существует. Как бы мы ни старались очистить, например, воду, она будет содержать примеси других веществ, в частности растворенные в ней газы.

Даже незначительное количество примесей может существенно повлиять на свойства веществ: их электро- и теплопроводность, температуры кипения и плавления, реакционную способность. Вы знаете, что очень чистое железо практически не подвергается коррозии на воздухе!

Единой классификации химических веществ по степени чистоты нет, но выпускаемые промышленностью реактивы имеют маркировку (по снижению содержания основного вещества): «осч» — особенно чистый, «хч» — химически чистый, «чда» — чистый для анализа, «ч» — чистый.

Значительно чаще встречаются смеси, состоящие из двух или более веществ. Смеси могут иметь произвольный состав.

Если смесь веществ однородна, т. е. между различными ее компонентами нет границы (поверхности) раздела, ее называют **гомогенной**. Примером гомогенных смесей могут служить растворы. Смеси могут состоять из веществ, которые практически нерастворимы или ограниченно растворимы друг в друге. Такие смеси называют **гетерогенными** (неоднородными). Примером гетерогенной системы может служить молоко: мелкие капельки жира в водной среде.

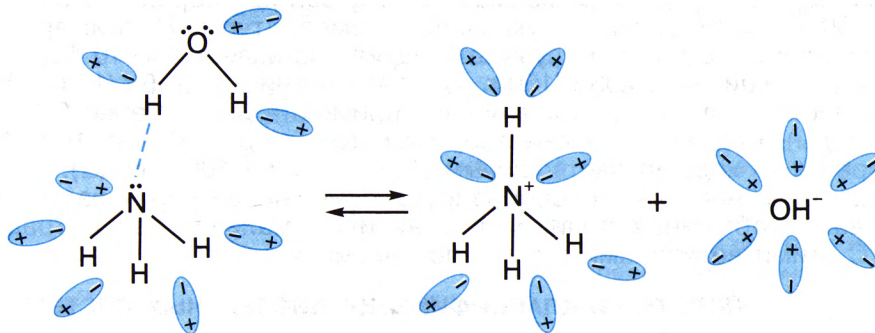
Огромное значение в природе, технике, промышленности, быту имеют гомогенные системы — растворы.

РАСТВОРЫ

! **Раствор** представляет собой однородную систему, состоящую из растворителя, частиц растворенного вещества (одного или нескольких) и продуктов их взаимодействия.

Что означает последнее уточнение? Образование раствора — это физико-химический процесс, т. е., помимо распределения частиц одного вещества среди частиц другого, могут происходить химические явления: диссоциация электролита, образование сольватов (в водных растворах — гидратов).

Например, аммиак прекрасно растворяется в воде. В водном растворе молекулы аммиака за счет неподеленной электронной пары атома азота могут образовывать одну водородную связь с молекулой воды — образуются гидраты состава $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Эти молекулярные частицы окружены полярными молекулами воды — гидратированы. Гидратная оболочка способствует разрыву связи $\text{O}-\text{H}$ примерно в каждой сотысячной частице гидрата аммиака — происходит электролитическая диссоциация. Образующиеся ионы также окружены гидратными оболочками. За счет присутствия в растворе гидроксид-анионов его среда щелочная:



Понятия «растворитель» и «растворенное вещество» достаточно условны. Растворителем считают то вещество, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. Например, в системах аммиак — вода, нитрат серебра — вода растворителем является вода, несмотря на то что в 65%-ном растворе нитрата серебра массовая доля соли больше, чем воды. Если же раствор образовался при смешении газа с газом, жидкости с жидкостью, твердого вещества с твердым веществом, растворителем считают тот компонент, которого в растворе больше. Если одним из компонентов раствора является вода, ее чаще всего и считают растворителем. Например, 60%-ную азотную кислоту привычнее считать водным раствором HNO_3 , а не раствором воды в азотной кислоте.

Растворы всегда однородны и по агрегатному состоянию могут представлять собой газ, жидкость или твердое вещество. Да-да, оказывает-

ся, твердые растворы тоже бывают! Любые газы смешиваются друг с другом в любых соотношениях. Такие растворы чаще называют газовыми смесями. В жидкостях могут растворяться газы, другие жидкости и твердые вещества (агрегатное состояние таких растворов жидкое), аналогично существуют растворы газов, жидкостей и твердых веществ в твердых веществах. Например, при кристаллизации расплава серебра и золота можно получить твердые растворы различного состава.

Понятно, что в любом растворе одно вещество «раздроблено» в среде другого до мельчайших частиц: молекул или ионов. Такие частицы невозможно увидеть даже «вооруженным» глазом, поскольку их размеры не превышают 5 нм ($5 \cdot 10^{-9}$ м).

В зависимости от состояния растворенного вещества растворы подразделяют на:

молекулярные (растворы неэлектролитов) — растворы глюкозы или сахарозы в воде, иода в бензоле, белого фосфора в сероуглероде;

молекулярно-ионные (растворы слабых электролитов) — водный раствор азотистой кислоты, раствор уксусной кислоты в этаноле;

ионные (растворы сильных электролитов) — водные растворы нитрата калия, гидроксида натрия, хлороводорода.

Раствор, в котором данное вещество при заданной температуре больше не растворяется, называют **насыщенным**. Обычно растворимость веществ выражают максимальной массой растворенного вещества в 100 г растворителя с указанием температуры. Например, при 20 °С растворимость в воде сульфата бария составляет $2,4 \cdot 10^{-4}$ г/100 г, сульфата кальция — 0,203 г/100 г, сульфата магния — 44,5 г/100 г. Первое вещество условно считают нерастворимым в воде (менее 0,1 г на 100 г воды), второе — малорастворимым (от 0,1 до 1,0 г на 100 г воды), третье — хорошо растворимым (более 1 г на 100 г воды).

Существует несколько способов выражения концентрации растворов: массовая и объемная доли, молярная и нормальная концентрации, титр. С этими величинами вы уже познакомились.

ПОНЯТИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Далеко не все вещества растворимы друг в друге, т. е. образуют истинные растворы. Конечно, можно искусственно измельчить одно вещество и распределить его в объеме другого, но в любом случае такая система будет гетерогенной. Например, можно «разбить» жидкость на мельчайшие капельки и распылить их в газовую среду (допустим, с помощью аэрозольного баллончика). Раствором полученную систему назвать нельзя, даже мельчайшая капелька жидкости будет отделена от газа поверхностью раздела двух фаз: жидкой и газообразной. Аналогичную систему представляет собой зубная паста: мелкие частицы твердого вещества распределены в жидкости. Подобное состояние веществ получило название дисперсной системы.

! **Дисперсными** называют гетерогенные системы, в которых одно вещество в виде очень мелких частиц равномерно распределено в объеме другого.

То вещество, которое распределено в объеме другого, называют **дисперсной фазой**. Другое вещество, представляющее собой непрерывную фазу, носит название **дисперсионной среды**.

В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды различают восемь типов дисперсных систем (табл. 3).

В зависимости от размеров частиц дисперсной фазы различают *грубодисперсные системы* (взвеси) с размерами частиц более 500 нм и *тонкодисперсные* (коллоидные растворы, или коллоиды) с размерами частиц от 1 до 100 нм.

Дисперсные системы классифицируют также по степени взаимодействия между дисперсионной средой и дисперсной фазой. Если такое взаимодействие выражено очень слабо, систему называют *лиофобной* (в случае воды — *гидрофобной*). Примером гидрофобной системы мо-

Таблица 3

Разновидности дисперсных систем

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Название дисперсной системы	Примеры дисперсных систем
Газ	Жидкость	Аэрозоль	Туман, облака, карбюраторная смесь бензина с воздухом в двигателе автомобиля
	Твердое вещество	Аэрозоль	Дым, смог, пыль в воздухе
Жидкость	Газ	Пена	Газированные напитки, взбитые сливки
	Жидкость	Эмульсия	Молоко, майонез, жидкие среды организма (плазма крови, лимфа), жидкое содержимое клеток (цитоплазма, карิโอплазма)
	Твердое вещество	Золь, суспензия	Речной и морской ил, строительные растворы, пасты
Твердое вещество	Газ	Твердая пена	Керамика, пенопласты, полиуретан, поролон, пористый шоколад
	Жидкость	Гель	Желе, желатин, косметические и медицинские средства (мази, тушь, помада)
	Твердое вещество	Твердый золь	Горные породы, цветные стекла, некоторые сплавы

жет служить «баритовая каша» — осадок сульфата бария, получаемый смешиванием растворов, содержащих катион бария и сульфат-анион. Если же дисперсная фаза и дисперсионная среда «тяготеют» друг к другу (например, образуют водородные связи), возникает *лиофильная (гидрофильная)* дисперсная система. Такие системы образуются самопроизвольно и очень устойчивы. К ним относят растворы высокомолекулярных соединений, например белков. Многие глобулярные белки диспергированы в водных растворах до отдельных молекул, но, поскольку их размеры составляют десятки нанометров, раствор нельзя считать истинным — это дисперсная система.

ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Коэффициент растворимости карбоната кальция (мела) очень мал ($6,2 \cdot 10^{-4}$ г на 100 г воды). Попробуем получить из этого вещества и воды дисперсную систему. Как можно более тщательно разотрем мел в ступке, перенесем в стакан с водой и перемешаем. Получим мутную жидкость — дисперсную систему, называемую суспензией. Однако пройдет немного времени, и мел осядет на дно стакана — жидкость станет прозрачной. Под действием силы тяжести частицы твердого вещества **седиментируют**. Это веское доказательство того, что наша система получилась грубодисперсной. Подумайте, как еще можно получить дисперсную систему карбонат кальция—вода. Возможно, кто-то из вас предложит химический способ: пропускание углекислого газа через известковую воду (раствор гидроксида кальция). Действительно, раствор мутнеет. Полученная система также оказывается грубодисперсной, поскольку через непродолжительное время в результате седиментации карбоната кальция она расслоится.

! Грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой называют **суспензиями**.

Суспензиями являются многие краски, побелка, строительные растворы (цементный раствор, бетон). Особую группу составляют грубодисперсные системы, в которых концентрация дисперсной фазы относительно велика. Примерами таких систем могут служить пасты (в том числе зубная), кремы, мази.

Суспензии, в которых седиментация идет очень медленно из-за малой разности в плотностях дисперсионной среды и дисперсной фазы, называют **взвесьями**. Вода из грязной лужи, сколько ее ни отстаивай, всегда остается мутноватой: в ней во взвешенном состоянии находятся мельчайшие частицы пыли.

Грубодисперсную систему можно получить из двух несмешивающихся друг с другом жидкостей. Если несколько капель растительного масла энергично взболтать в пробирке с несколькими миллилитрами воды, образуется мутная дисперсная система — **эмульсия**. Расслоится ли она со временем? Конечно, ведь это грубодисперсная система.

Примерами эмульсий могут служить некоторые смазочно-охлаждающие жидкости, пестициды, лекарственные и косметические средства.

Например, медики практикуют внутривенное вливание жировых эмульсий для энергетического обеспечения голодающего или ослабленного организма. Типичные биологические эмульсии — это капельки жира в лимфе, молоко. Млечный сок каучуковых деревьев (латекс) тоже эмульсия. В химической технологии широко применяют эмульсионную полимеризацию как основной метод получения каучуков, полистирола, поливинилацетата.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Коллоиды занимают промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами.

Возникновение коллоидной химии как науки связано с именем английского химика Т. Грэма. В 1861 г. он изучал проникновение жидкостей через полупроницаемые мембраны и на основе наблюдений предложил делить все вещества на кристаллоиды (способны к кристаллизации и проникновению через поры мембраны) и коллоиды (соответственно не способны ни к тому, ни к другому). Сам термин «коллоид», предложенный Грэмом, в переводе с греческого означает «подобный клею». Кстати, термины «золь» и «гель» введены в химический лексикон также Грэмом.

Впоследствии русские ученые Н. Г. Борщев и П. П. Веймарин доказали несостоятельность деления веществ на кристаллоиды и коллоиды. Они установили, что одно и то же вещество в зависимости от условий может образовывать как истинные, так и коллоидные растворы. Но термин «коллоид» сохранился.

Дисперсные системы чрезвычайно многообразны (табл. 3). Можно сказать, что они составляют основу всего живого мира. Распространенность их в быту, технике, промышленности также очень велика.

Большое значение имеют коллоидные системы для биологии и медицины. В состав любого живого организма входят твердые, жидкие и газообразные вещества, находящиеся в сложнейших взаимоотношениях друг с другом и окружающей средой. Цитоплазма клеток обладает свойствами, характерными как для жидких, так и студнеобразных веществ. С химической точки зрения организм в целом — это сложная совокупность многих коллоидных систем.

Если частицы дисперсной фазы достаточно малы, коллоидная система напоминает истинный раствор, отсюда и происходит название — **коллоидный раствор**. Такая система образуется, например, при растворении небольшого количества яичного белка в воде.

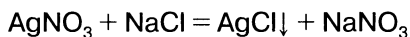
Коллоидные растворы, как правило, опалесцируют — рассеивают падающий свет за счет частиц дисперсной фазы, размеры которых сравнимы с длиной волны излучения. При этом коллоидный раствор при освещении как бы светится сам. Характерным проявлением опалесценции является эффект Тиндала. Он заключается в появлении в коллоидном растворе светящейся дорожки при пропускании через него луча света. Если налить в прозрачный стакан под большим напором воду из-под крана и осветить ее лучом лазерной указки, мелкие пузырьки воздуха

будут рассеивать свет, указывая его путь рубиновым отсветом. Пройдет не больше минуты — вода отстоится, лазерный луч пройдет через воду, не оставив следа. Аналогичный эффект можно наблюдать, если брызнуть на пути лазерного луча немного аэрозоля.

Существует несколько основных способов получения коллоидных растворов. Первый из них — дисперсионный, а проще говоря, дробление вещества на мелкие частицы в дисперсионной среде или вне ее. Такое дробление можно осуществлять механически с помощью специальных машин — коллоидных мельниц. Так получают, например, тушь, жидкие акварельные, вододисперсионные и вододисперсионные краски. Дробление можно производить при помощи электрического тока (коллоидные растворы серебра, золота, платины) или ультразвука (коллоидные растворы гипса, графита, смол).

Второй способ получения коллоидов — химический, он основан на проведении различных реакций, в результате которых образуются нерастворимые в жидкости вещества.

При сливании очень разбавленных растворов нитрата серебра и хлорида натрия удастся получить коллоидный раствор хлорида серебра:



При сливании растворов тиосульфата натрия и кислоты можно получить коллоидный раствор серы:



Восстановлением соли золота формальдегидом получают коллоидный раствор этого металла:



Важнейшими типами коллоидных систем являются золи и гели.

Золи — это коллоидные системы, в которых дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой — твердое вещество. Отдельные частицы золя изолированы друг от друга дисперсионной средой. С течением времени они могут укрупняться, сталкиваясь друг с другом. Такое явление получило название *коагуляции*. В результате действия силы тяжести эти частицы выпадают в осадок — происходит их седиментация.

Кроме коагуляции, при длительном хранении гидрофильные золи могут превращаться в **гели** — особое студнеобразное коллоидное состояние. При этом отдельные частицы золя связываются друг с другом, образуя сплошную пространственную сетку. Внутри ячеек сетки попадают частицы растворителя. Получается, что дисперсная фаза и дисперсионная среда меняются ролями! Твердая фаза становится непрерывной, а частички жидкости — изолированными. Дисперсная система теряет свою текучесть, приобретая новые механические свойства. При нагревании гель может вновь превратиться в золь.

Гели широко распространены в нашей повседневной жизни. Любому известны пищевые гели (зефир, мармелад, холодец), косметические (гель для душа, кремы), медицинские (мази, пасты). Однако немногие

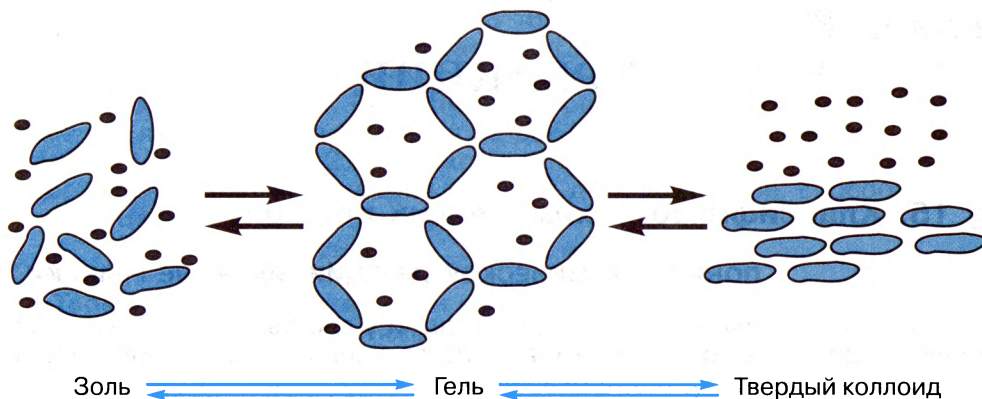


Рис. 26. Обратимые процессы превращения золя в гель и твердый коллоид

знают, что хрящи, сухожилия, волосы представляют собой биологические гели, а опал, жемчуг, сердолик, халцедон — минеральные.

Для некоторых гелей характерно явление *синерезиса* (расслоения) — самопроизвольного выделения жидкости. При этом пространственная сетка геля уплотняется, ее объем уменьшается, образуется так называемый *твердый коллоид*. Схематично эти процессы представлены на рисунке 26.

Чаще всего с явлением синерезиса приходится бороться, поскольку именно оно определяет сроки годности пищевых, косметических, медицинских гелей. Например, при длительном хранении мармелад или торт «Птичье молоко» выделяют жидкость, становятся непригодными к употреблению. Однако в некоторых случаях синерезис — великое благо. Благодаря биологическому синерезису мы наблюдаем такое явление, как свертывание крови, суть которого состоит в превращении растворимого белка фибриногена в нерастворимый — фибрин.

Процессы, изображенные на рисунке 26, являются обратимыми. Из твердого коллоида желатины (продукта белкового происхождения) при набухании в теплой воде образуется студнеобразный гель — желе. Но в кулинарных рецептах всегда предупреждают: нельзя доводить желе до кипения, иначе гель превратится в золь, и дисперсная система вновь приобретет текучесть.



1. Молоко и сливочное масло представляют собой эмульсии. В чем их принципиальное различие с точки зрения природы дисперсной фазы и дисперсионной среды?
2. Многие пищевые продукты, лекарственные и косметические средства, напитки, представляющие собой коллоидные системы, перед употреблением рекомендуется взбалтывать. С какой целью? Что происходит с такими системами при хранении? Как называют этот процесс?
3. Как отличить истинный раствор от коллоидного?

Глава 3

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 15. Классификация химических реакций

ПОНЯТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

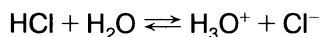
Вы изучаете химию уже четвертый год, и у вас было достаточно времени убедиться в том, что химия — наука удивительная! Химия изучает не только свойства, но и превращения одних веществ в другие, стремится использовать такие процессы для получения соединений с новыми полезными свойствами, а также для получения различных видов энергии.

Изучение химии вы начали именно с того, что научились отличать химические явления от физических.

! **Химические реакции**, или **химические явления**, — это процессы, в результате которых из одних веществ образуются другие, отличающиеся от исходных по составу или строению.

Рассматривая простые явления, вы научились проводить четкую границу между химическими реакциями и физическими процессами. Горение метана — это явление химическое, поскольку происходит превращение одних веществ (метана и кислорода) в другие (углекислый газ и воду). А вот таяние льда — явление физическое, так как молекулы воды при разрушении кристаллической решетки не изменяются.

На самом деле резкой грани между химическими и физическими явлениями не существует. Например, при растворении в воде хлороводорода происходит разрыв ковалентной полярной связи между атомами водорода и хлора, т. е. протекает электролитическая диссоциация. В результате состояние вещества изменяется, образуются новые частицы — гидратированные катионы гидроксония и хлорид-анионы:



Налицо образование новых частиц из двух исходных веществ, т. е. химическая сущность явления. Однако выделить образующиеся продукты в индивидуальном состоянии не представляется возможным, такую систему можно разделить только на исходные вещества — хлороводород и воду. А это уже признак физического явления. Компромисс найден легко: электролитическую диссоциацию принято называть *физико-химическим процессом*.

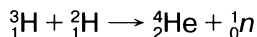
При протекании химических реакций не происходит изменения числа атомов того или иного элемента, взаимопревращения изотопов. Другое дело *ядерные реакции*.

Вы уже имеете представление о том, каким образом из атомов одного химического элемента образуются иные атомы. Ядерные реакции можно условно разделить на три основных типа.

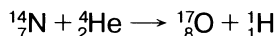
Расщепление ядер. При бомбардировке элементарными частицами тяжелые ядра могут распадаться на два ядра других элементов. Например, облучение урана-235 потоком нейтронов приводит к образованию ядер атомов криптона и бария, а также двух нейтронов, способных вызывать цепную ядерную реакцию



Термоядерный синтез. При высоких температурах ядра атомов могут соединяться в более тяжелые ядра:



Ядерный обмен заключается в захвате ядром атома одной частицы и излучении другой элементарной частицы:



Большинство ядерных реакций сопровождается выделением колоссального количества энергии, что и обуславливает их соответствующее применение.

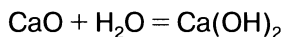
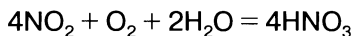
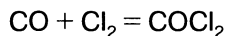
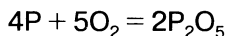
Классификация химических реакций гораздо более многопланова, в ее основу могут быть положены различные признаки: число и состав реагентов и продуктов реакции, тепловой эффект, обратимость и др. Любые из этих признаков могут быть отнесены к реакциям с участием как неорганических, так и органических веществ.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ПО ЧИСЛУ И СОСТАВУ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

В неорганической химии реакции, протекающие с *изменением состава реагирующих веществ*, принято делить на четыре основных типа.

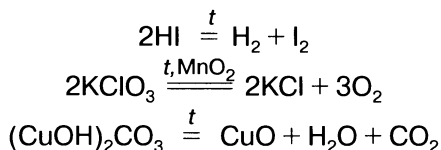
Реакции соединения — это реакции, при которых из двух или более исходных веществ образуется одно новое сложное вещество.

Обратите внимание, что исходные вещества могут быть как простыми, так и сложными. Примеры реакций такого типа — горение фосфора, взаимодействие оксида углерода(II) с хлором, получение азотной кислоты из оксида азота(IV), взаимодействие оксида кальция с водой (гашение извести):



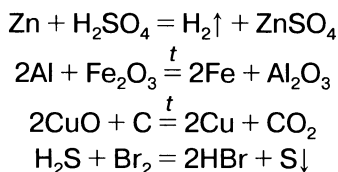
Реакциями разложения называют реакции, при которых из одного исходного сложного вещества образуется два или более новых вещества.

Очевидно, что образующиеся вещества в реакциях такого типа могут быть как простыми, так и сложными. Для вас не составит труда привести уравнения множества реакций разложения, например:



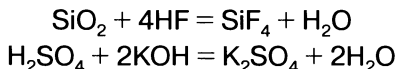
Реакциями замещения называют процессы, в которых атомы простого вещества замещают атомы какого-нибудь элемента в сложном веществе.

Поскольку в реакциях замещения в качестве одного из реагентов обязательно участвует простое вещество, практически все превращения такого типа являются окислительно-восстановительными. Примеры реакций замещения могут иллюстрировать некоторые химические свойства металлов и неметаллов:

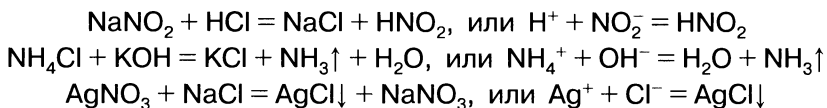


Реакциями обмена называют такие реакции, при которых два сложных вещества обмениваются своими составными частями.

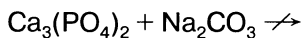
Реакции обмена могут протекать непосредственно между двумя реагентами без участия растворителя:



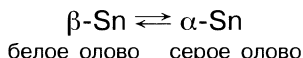
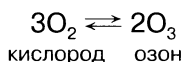
Реакции обмена, протекающие в растворах электролитов, принято называть *реакциями ионного обмена*. Такие реакции возможны лишь в том случае, если одно из образующихся веществ является слабым электролитом, выделяется из сферы реакции в виде газа или труднорастворимого вещества (**правило Бертолле**):



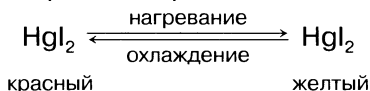
Следует отметить, что предполагаемое образование в результате реакции ионного обмена малорастворимого соединения не является достаточным условием ее протекания. Подобные реакции в большинстве случаев невозможны, если одно из исходных веществ также малорастворимо в воде:



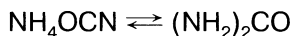
В неорганической химии существует группа специфических реакций, протекающих *без изменения качественного состава* вещества. Например, многочисленные аллотропные превращения простых веществ:



Возможно ли нечто подобное для сложных неорганических веществ? Да, такие превращения встречаются. При изменении температуры некоторые твердые вещества способны переходить из одного кристаллического состояния в другое, т. е. изменять тип кристаллической решетки. Этот экзотический тип реакций называют *полиморфным превращением*. Например, красные кристаллы иодида ртути(II) при нагревании превращаются в вещество желтого цвета того же состава, при охлаждении протекает обратный процесс:



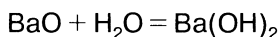
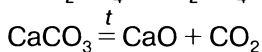
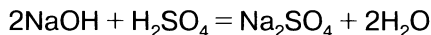
Встречаются неорганические вещества, способные при внешнем воздействии изомеризоваться. В качестве примера приведем хорошо вам известную изомеризацию цианата аммония в мочевины при нагревании в водном растворе:



Следует отметить, что все разнообразие реакций в неорганической химии невозможно охватить рамками приведенной выше классификации. (О классификации реакций в органической химии подробно рассказано в учебнике 10 класса, § 8.)

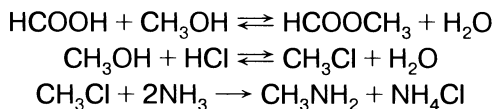
КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ПО ИЗМЕНЕНИЮ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ

Существуют реакции, протекающие *без изменения* степеней окисления химических элементов. К ним относят реакции ионного обмена, многие реакции разложения и соединения (если среди исходных веществ и продуктов реакции нет простых веществ):



В органической химии также встречаются реакции, в ходе которых все элементы сохраняют свои степени окисления. Это, например, реакции этерификации, превращение предельных одноатомных спиртов в

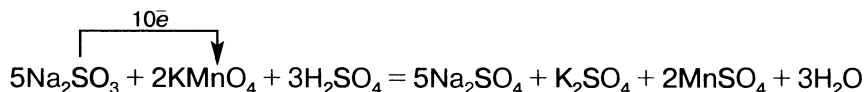
галогеналканы, получение первичных аминов из галогеналканов и аммиака:



Реакции, в результате которых изменяются степени окисления химических элементов, называют **окислительно-восстановительными**.

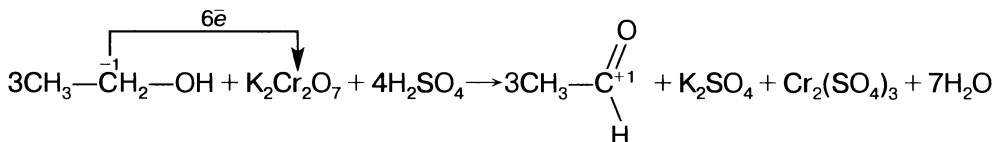
Напомним, что процесс **отдачи** электронов называют **окислением** (легко запомнить, так как слова «отдача» и «окисление» начинаются на одну букву). Соответственно принятие (**взятие**) электронов — это процесс **восстановления**.

Исходное вещество, содержащее окисляющийся элемент, называют **восстановителем**. **Окислителем** называют вещество, в составе которого содержится восстанавливающийся элемент, т. е. тот, что отнимает электроны у другого элемента. Сказанное выше справедливо для *межмолекулярных* окислительно-восстановительных реакций, в которых окислителем и восстановителем являются различные исходные вещества:



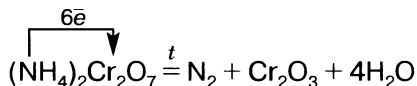
В приведенной выше реакции в качестве восстановителя выступает сульфит натрия, окислителем является перманганат калия. Строго говоря, окислительно-восстановительные свойства проявляют соответствующие анионы: SO_3^{2-} и MnO_4^- , причем важную роль играет кислотность среды, но для классификации данного типа реакций это не имеет значения.

Примером межмолекулярной окислительно-восстановительной реакции с участием органического вещества может служить окисление этилового спирта до уксусного альдегида раствором бихромата калия в кислотной среде:

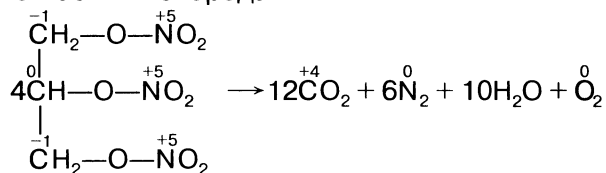


Обратите внимание, мы опять говорим, что это реакция окисления, имея в виду повышение степени окисления углерода в субстрате. При этом очевидно, что процесса окисления без одновременного восстановления другого элемента быть не может.

Бывает так, что и окисляющийся, и восстанавливающийся элементы входят в состав одного и того же вещества. Подобные реакции называют *внутримолекулярными*. Примером может служить разложение дихромата аммония — красивая имитация извержения вулкана:



Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции встречаются и в органической химии. Взрыв тринитрата глицерина сопровождается изменением степеней окисления трех элементов — углерода, азота и отчасти кислорода:



Как вы знаете, процессы окисления и восстановления всегда следуют рука об руку, иными словами, восстановление одного атома всегда сопровождается окислением другого. Однако встречаются реакции, в ходе которых изменяются степени окисления только одного химического элемента. Если при этом степень окисления «расходится», т. е. и понижается, и повышается, реакцию называют **диспропорционированием**. Например, взаимодействие хлора с горячим раствором гидроксида калия — реакция диспропорционирования, поскольку хлор и повышает свою степень окисления от 0 до +5, и понижает от 0 до −1:



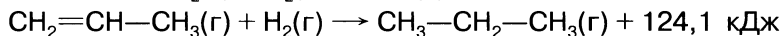
КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ПО ТЕПЛОВОМУ ЭФФЕКТУ

Протекание химических реакций в большинстве случаев сопровождается выделением или поглощением энергии. Это может быть световая энергия (электромагнитное излучение), звуковая энергия — от легкого потрескивания до оглушительного взрыва. Однако с практической точки зрения наибольший интерес представляет выделение или поглощение теплоты в ходе реакции.

Как вы знаете, реакции, протекающие с выделением тепловой энергии, называют **экзотермическими**, с поглощением теплоты — **эндотермическими**.

Тепловым эффектом реакции называют количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате химической реакции.

Уравнение реакции, в котором указан ее тепловой эффект, называют **термохимическим**. Поскольку переход вещества из одного агрегатного состояния в другое также сопровождается затратой или выделением теплоты, в термохимическом уравнении часто указывают агрегатное состояние всех участников реакции:



Значение теплового эффекта реакции удобно приводить в расчете на 1 моль одного из участников реакции, поэтому в термохимических уравнениях часто можно встретить дробные коэффициенты:



Экзотермическими являются все реакции горения, подавляющее большинство реакций окисления и соединения. Реакции разложения, как правило, требуют затрат энергии. Но даже в данном параграфе вы встретились с исключениями из этих правил: окисление азота кислородом — эндотермическая реакция соединения, а разложение тринитрата глицерина сопровождается выделением теплоты.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ПО ФАЗОВОМУ СОСТАВУ ВЕЩЕСТВ

Прежде чем классифицировать реакции по данному признаку, вспомним, что собой представляет фаза какой-либо химической системы.

! **Фазой** называют однородную по составу и свойствам часть системы, которая отделена от других фаз поверхностью (границей) раздела.

Например, воздух представляет собой однофазную систему. Карбонат кальция в воде — двухфазная система, твердые частицы карбоната кальция отделены от жидкой фазы — насыщенного раствора этой соли — поверхностью кристаллов. Если через данную суспензию пропускать углекислый газ, система становится трехфазной, и в ней начинает протекать реакция образования гидрокарбоната кальция:

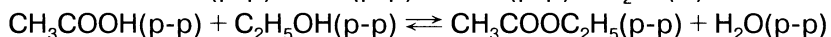
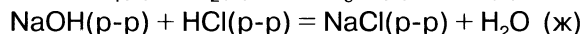
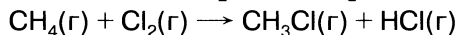
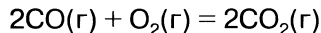


В результате реакции образуется растворимый в воде гидрокарбонат кальция, и система становится однофазной.

Смесь двух твердых веществ — оксида кальция и оксида кремния(IV) — представляет собой двухфазную систему.

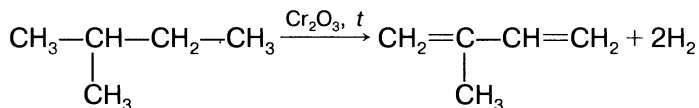
По количеству фаз, которые образуют реагенты и продукты, все химические реакции подразделяют на гомогенные и гетерогенные.

В гомогенных (однофазных) реакциях исходные вещества и продукты реакции находятся в одной фазе. Это все реакции между газообразными веществами с образованием газов, многие реакции, протекающие в растворах:

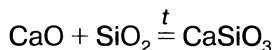


Если хотя бы один из участников реакции (включая катализатор) находится в иной фазе по сравнению со всеми остальными, реакцию называют **гетерогенной** (многофазной).

Дегидрирование 2-метилбутана до 2-метилбутадиена-1,3 — пример гетерогенной каталитической реакции, несмотря на то что все исходные вещества и продукты реакции представляют собой газы. Но само превращение происходит на поверхности твердого катализатора:

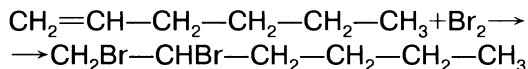


Кстати, любая реакция с участием твердого вещества является гетерогенной. Если смесь оксидов кальция и кремния нагреть, то протекает гетерогенная твердофазная реакция:



Реакции в гетерогенных системах протекают на границе раздела фаз, поэтому на их скорость очень существенное влияние оказывает степень измельчения твердых веществ.

Если к гексену-1 добавить бромную воду, мы получим гетерогенную систему из двух жидких фаз, так как эти жидкости практически не растворимы друг в друге. Однако на границе раздела протекает реакция

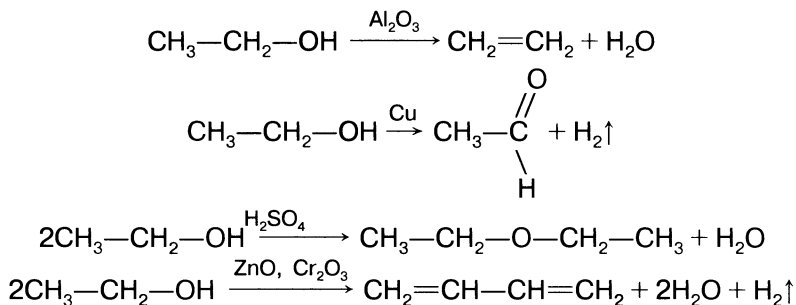


Если жидкости интенсивно встряхнуть, бромная вода в образовавшейся эмульсии обесцветится значительно быстрее.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ПО УЧАСТИЮ КАТАЛИЗАТОРА

Если, для того чтобы реакция протекала с достаточной скоростью или в нужном направлении, используют катализатор, реакцию называют **каталитической**.

Например, варьируя катализатор, из этанола можно получить самые разнообразные практически ценные продукты:



Каталитические реакции используют в важнейших многотоннажных химических производствах: в получении серной и азотной кислот, аммиака, в нефтепереработке, синтезе стереорегулярных полимеров и др.

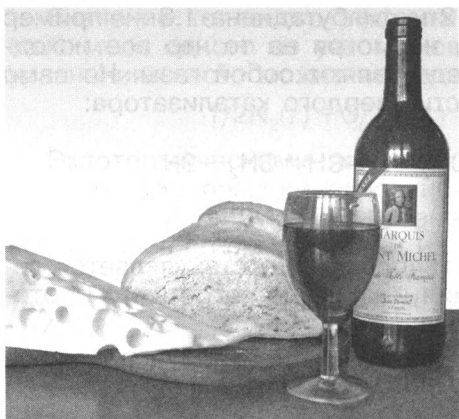


Рис. 27. Ферменты играют важную роль в производстве сыра, вина и хлеба

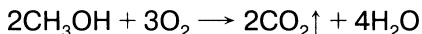
Все биохимические процессы, протекающие в клетках живых организмов, идут с участием биологических катализаторов — ферментов. Такие реакции называют **ферментативными**. Современная биотехнология использует ферментативные процессы в промышленном масштабе для получения продуктов питания (сыры, дрожжи, пиво), лекарственных препаратов (пенициллин), химических веществ (молочная кислота, акриламид) (рис. 27).

Без участия катализаторов протекают реакции, которые принято называть **некаталитическими**. Вы без труда можете привести примеры таких реакций.

ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

К **необратимым** относят те химические реакции, продукты которых не могут взаимодействовать с образованием исходных веществ. Иными словами, реакция в данных условиях может протекать только в одном направлении.

Как ни странно, необратимых реакций не так много. К ним можно отнести, например, горение метилового спирта:

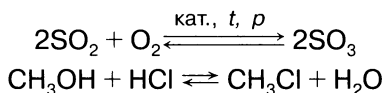


Гетерогенная реакция получения ацетилена из карбида кальция также необратима:



Обратимые реакции протекают в данных условиях как в прямом, так и обратном направлениях.

Стрелки обратимости в уравнениях таких реакций как раз и указывают на возможность протекания взаимодействия в прямом и обратном направлениях:

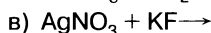
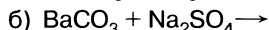
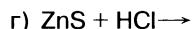


Обратимость химических реакций создает много проблем в химической технологии. При прохождении через колонну синтеза смесь азота и водорода лишь на 15—17% превращается в аммиак. Затем продукт реакции приходится отделять от непрореагировавших газов и вновь возвращать эти газы в реактор.

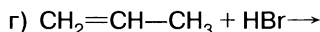
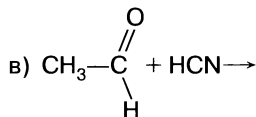
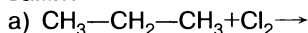
Кроме того, обратимость реакций, протекающих в живых организмах, — это основа важнейших природных процессов обмена веществ.



1. Приведите примеры реакций соединения, разложения, замещения, обмена с участием воды в качестве исходного вещества.
2. Оцените возможность протекания реакций ионного обмена между веществами.

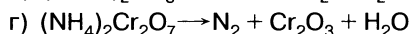
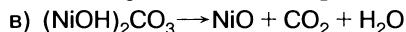
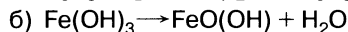
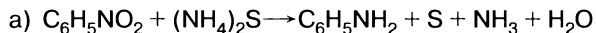


3. По какому механизму протекают реакции между веществами?



Составьте уравнения реакций.

4. Какие из процессов, схемы которых приведены ниже, являются окислительно-восстановительными?



Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций.

5. При сжигании 4,65 г анилина выделилось 170 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект реакции для одного моля анилина.

6. При сплавлении 18 кг известняка с кварцевым песком образовалось 20 кг силиката кальция. Вычислите массовую долю карбоната кальция в известняке.

7. При окислении 11,5 г неизвестного кислородсодержащего органического вещества образовалась предельная одноосновная карбоновая кислота массой 15 г, для нейтрализации которой потребовалось 58,8 мл раствора гидроксида калия (плотность 1,19 г/мл) с массовой долей КОН 20%. Какое вещество было взято для окисления?

8. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

карбонат кальция \rightarrow оксид кальция \rightarrow гидроксид кальция \rightarrow
 \rightarrow бромид кальция \rightarrow хлорид кальция \rightarrow ортофосфат кальция

Назовите тип каждой реакции с точки зрения числа и состава реагентов. Укажите, какие из реакций сопровождаются значительным поглощением и выделением тепла.

9. Укажите возможные катализаторы следующих реакций: а) гидратация ацетилена; б) синтез аммиака; в) окисление этилена до оксида этилена; г) нитрование бензола азотной кислотой; д) взаимодействие алюминия с иодом.

§ 16. Термодинамика химических реакций

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Прочитав название параграфа, вы, наверное, подумали, что перепутали книги и взяли в руки учебник физики. Ведь именно на уроках физики вы пытались понять, что такое термодинамика и зачем она нужна. Никакой ошибки здесь нет. Две естественные науки — химия и физика — настолько тесно переплетены, что имеют два пограничных раздела: физическую химию и химическую физику. Что же касается термодинамики, то эта наука необходима в любой области знаний: физике, химии, биологии, технике.

Точное определение термодинамики сухо и даже скучновато.

 **Термодинамика** — это наука, изучающая законы обмена энергией между системой и окружающей средой.

Само название произошло от двух греческих слов: *termos* — теплый, теплота и *dynamikos* — сила, движение. Поначалу объектом изучения термодинамики было превращение теплоты в другие виды энергии.

Химическая термодинамика изучает превращение энергии в ходе химических реакций и физико-химических процессов (например, растворения, диссоциации, изменения агрегатного состояния вещества).

Значение термодинамики состоит в том, что она дает ответы на вопросы: возможен ли тот или иной процесс? Как нужно изменить условия, чтобы он стал осуществим на практике? В каком направлении будут протекать изменения в рассматриваемой системе и когда они достигнут своего предела?

Физик, прежде чем приступить к созданию сложнейшего ядерного реактора, воспользуется термодинамическими расчетами для определения возможности получения энергии выбранным способом. Химик не начнет синтезировать гипотетическое вещество с комплексом полезных свойств, прежде чем не получит от термодинамики утвердительный ответ о возможности его синтеза. Биологу термодинамика помогает разобраться в тайнах природы, создавшей удивительный механизм энергетического обмена живой клетки. И конечно, всякий работающий механизм — это результат превращения какого-либо вида энергии в работу, а следовательно, объект изучения термодинамики.

Любой объект, который является предметом рассмотрения с точки зрения превращения энергии, называют *термодинамической системой*.

Типы термодинамических систем

Система	Обмен энергией	Обмен веществом
Изолированная	Невозможен	Невозможен
Закрытая	Возможен	Невозможен
Открытая	Возможен	Возможен

Различают три типа термодинамических систем в зависимости от их возможности обмениваться с окружающей средой веществом и энергией. Вещества в закрытом сосуде, термоизолированном от окружающей среды, — пример *изолированной* системы. Если позволить содержимому этого сосуда отдавать теплоту в окружающее пространство или нагреваться за счет внешнего источника теплоты, система становится *закрытой*. Если к тому же появляется возможность добавлять в сосуд или удалять из него какие-либо вещества, систему называют *открытой* (табл. 4).

Любая система характеризуется некоторым запасом энергии. Она складывается из кинетической и потенциальной энергии всех частиц, составляющих систему, и называется ее **внутренней энергией** (U). Абсолютное значение внутренней энергии измерить невозможно, а вот изменение ее в системе (ΔU) можно найти достаточно просто. Сколько литров воды в озере? Определить невозможно. Вылейте в озеро полное ведро воды из колодца — воды в реке станет ровно на 10 л больше.

В изолированной термодинамической системе запас внутренней энергии постоянен. Для систем другого типа его можно пополнить извне, равно как и получить от системы на собственные нужды. Существует два основных способа изменения внутренней энергии: передача **теплоты** (Q) и совершение **работы** (W). Если система отдает в окружающую среду теплоту или совершает работу против внешних сил, внутренняя энергия уменьшается. Обратными действиями можно пополнить запас внутренней энергии системы.

Энергия системы, в которой протекает химическая реакция, также изменяется. Представим себе, что в литровую банку с соляной кислотой бросили несколько кусочков мрамора, а на горлышко надели хирургическую резиновую перчатку. Через некоторое время содержимое банки нагреется, а выделяющийся углекислый газ совершит работу, заставив перчатку «проголосовать» за изучение термодинамики.

В термодинамике принята своя система обозначений, в том числе для внутренней энергии, работы и теплоты. Если внутренняя энергия системы уменьшается, то изменение энергии отрицательно, т. е. $\Delta U < 0$. Если в ходе процесса система отдает теплоту в окружающую среду или сама совершает работу против внешних сил, то соответствующие величины также отрицательны: $Q < 0$, $W < 0$. В том случае, если теплота поглощается извне или над системой совершают работу, эти величины положительны: $Q > 0$, $W > 0$.

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика базируется на трех законах, которые вслед за немецким физиком Рудольфом Клаузиусом называют *началами*. Первое начало термодинамики вам хорошо известно. По сути это закон сохранения энергии, сформулированный еще Михаилом Васильевичем Ломоносовым.

Существует несколько формулировок *первого начала термодинамики*, принятых в физике, теплотехнике, философии. Для нас важна формулировка, приближенная к специфике рассматриваемого объекта — системы, в которой протекает химическая реакция или физико-химический процесс.



Изменение внутренней энергии системы при протекании какого-либо процесса равно алгебраической сумме всех видов энергии, которыми система обменивается с окружающей средой.

Математическое выражение первого начала термодинамики выглядит следующим образом:

$$\Delta U = Q + W$$

Какое отношение первое начало термодинамики имеет к химии? Самое непосредственное, поскольку позволяет теоретически рассчитать тепловые эффекты любых реакций.

Давайте порассуждаем. Рассмотрим реакцию систему до начала химического взаимодействия (т. е. исходные вещества) и после его завершения (продукты реакции). И в начальном, и в конечном состоянии система обладает некоторым запасом внутренней энергии. При переходе из начального состояния в конечное происходит разрыв химических связей в исходных веществах и образование новых связей, присущих продуктам реакции. Первый процесс протекает с поглощением энергии, второй — с выделением. Но это не значит, что величины этих энергетических эффектов равны, следовательно, суммарная внутренняя энергия продуктов может быть больше или меньше, чем у исходных веществ. Разность между этими значениями и является энергетическим эффектом химической реакции.

На что расходуется выделяющаяся энергия? Часть ее расходуется на нагревание продуктов реакции и окружающей среды (стенок пробирки, окружающего воздуха, двигателя автомобиля), а часть требуется для совершения работы (выделяющиеся газы увеличивают собственный объем, толкают поршни в двигателе автомобиля).

Первое начало термодинамики позволяет точно рассчитать, какое количество топлива необходимо сжечь для получения нужного количества теплоты, сколько электрической энергии может произвести химическая реакция, протекающая в обыкновенной батарее, какая часть энергии, выделяющейся в результате сгорания топлива, может быть превращена в работу двигателя.

ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

Как уже было сказано, за счет протекания в системе химической реакции может быть получена энергия или совершена полезная работа. В большинстве случаев эта работа заключается в увеличении объема газов, т. е. в преодолении сил внешнего давления. Значит, работу можно рассчитать по формуле $W = -p \cdot \Delta V$, где p — внешнее давление; ΔV — изменение объема системы.

Обратите внимание на знак «минус» в формуле: при увеличении объема газов система сама совершает работу, т. е. «отдает» ее окружающей среде; с точки зрения термодинамики эта работа отрицательна.

Следовательно, первое начало термодинамики можно записать в виде уравнения

$$\Delta U = Q - p \cdot \Delta V$$

Представим себе, что химическая реакция с участием газов протекает в закрытом реакторе постоянного объема. Процессы, протекающие при постоянном объеме, называют **изохорными**. В этом случае $\Delta V = 0$, значит, и произведение $p\Delta V$ также равно нулю. Кроме того, если химическая система состоит только из жидких или только из твердых веществ, изменением их объема в ходе реакции также можно пренебречь: $\Delta V \approx 0$. Следовательно, количество теплоты, которое выделяется (или поглощается) в изохорном процессе, равно изменению внутренней энергии:

$$\Delta U = Q_v,$$

где Q_v — количество теплоты, выделяющееся при изохорном процессе.

Многие химические реакции совершаются в открытых сосудах, т. е. при постоянном давлении (такие процессы называют **изобарными**). В этом случае система имеет возможность увеличивать свой объем, т. е. слабое $p\Delta V$ в первом начале термодинамики не равно нулю. Учитывая, что изменение внутренней энергии есть разность между ее значением в конечном и исходном состояниях ($\Delta U = U_2 - U_1$), а изменение объема ΔV не что иное, как $V_2 - V_1$, выполним некоторые математические преобразования:

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q_p - p\Delta V \\ U_2 - U_1 &= Q_p - p(V_2 - V_1) \\ Q_p &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1),\end{aligned}$$

где Q_p — количество теплоты, выделяющееся при изобарном процессе.

Таким образом, тепловой эффект изобарного процесса совпадает с изменением в ходе реакции значения суммы (некоторой термодинамической функции) $U + pV$. В первых скобках значение данной функции в конечном состоянии, во вторых скобках — в начальном. Эта очень полезная функция получила название **энтальпии** или **теплосодержания** системы:

$$H = U + pV$$

Тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии системы в ходе реакции:

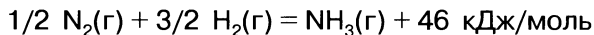
$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Обратите внимание, что только часть теплоты расходуется на нагревание системы (т. е. повышение ее внутренней энергии), другая часть требуется для совершения работы.

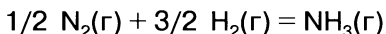
Очень важно следующее замечание. Экзотермические реакции сопровождаются понижением энтальпии системы, для них $\Delta H < 0$. Если реакция эндотермична, то энтальпия системы в ходе ее повышается, значение ΔH положительно.

! $\Delta H < 0$ — реакция экзотермическая,
 ! $\Delta H > 0$ — реакция эндотермическая.

Обратите внимание, что знаки величин теплового эффекта и энтальпии различны. И если мы говорили, что тепловой эффект экзотермической реакции синтеза аммиака Q составляет 46 кДж/моль (т. е. положительный), то изменение энтальпии данной реакции отрицательно: $\Delta H = -46$ кДж/моль. Изменение энтальпии принято записывать не в уравнении термохимической реакции, а после него. Сравните:



тепловой эффект



$\Delta H = -46$ кДж/моль

изменение энтальпии

Энергетические диаграммы для изобарных процессов (их называют также *энтальпийными диаграммами*) можно изобразить так, как показано на рисунке 28.

Тепловые эффекты реакций зависят и от температуры их проведения, и от давления, и от агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции. Для того чтобы корректно сравнивать тепловые эффекты различных реакций, необходимо приводить их значения к одним и тем же условиям. Для этого введено понятие «стандартное состоя-

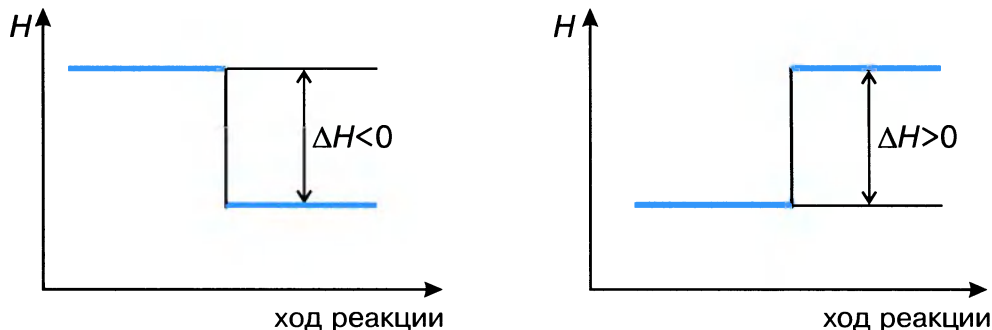


Рис. 28. Энтальпийные диаграммы экзотермической (слева) и эндотермической (справа) реакций

ние». Для индивидуальных жидких и кристаллических веществ за стандартное состояние принято реальное состояние данного вещества при определенной температуре и давлении 1 атм (101 325 Па). Например, при 20 °С (293 К) для калия и бензола стандартными состояниями будут калий кристаллический и бензол жидкий. Строго говоря, температура не входит в понятие стандартного состояния, однако большинство современных справочных данных «привязано» к температуре 25 °С (298 К), которую надо рассматривать как температуру сравнения.

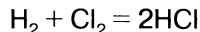
Более сложны определения стандартного состояния газов и растворов, энтальпийные характеристики которых рассчитаны для бесконечного разряжения или разбавления.

Если все участники процесса находятся в стандартном состоянии, то любая характеристика этого процесса, например энтальпия, принимается как **стандартная**.

Отнесение физической величины или значения функции к стандартным условиям обозначают знаком «ноль» справа сверху у соответствующего символа. Например, запись ΔH^0 означает изменение энтальпии реакции в стандартных условиях. Допускается называть эту величину стандартной энтальпией или стандартным тепловым эффектом реакции.

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ. ЗАКОН ГЕССА И СЛЕДСТВИЯ ИЗ НЕГО

Если реакция протекает между несложными молекулами с ковалентными связями, рассчитать ее энтальпию (тепловой эффект) достаточно просто. Например, в реакции



разрываются связи Н—Н и Cl—Cl, образуются новые связи Н—Cl. На разрыв связи требуется затратить энергию, называемую энергией (или энтальпией) связи. Некоторые значения энергий (стандартных энтальпий) химических связей приведены в таблице 5.

По таблице находим:

$$\Delta H^0_{\text{H-H}} = 436 \text{ кДж/моль}, \Delta H^0_{\text{Cl-Cl}} = 240 \text{ кДж/моль}, \Delta H^0_{\text{H-Cl}} = 430 \text{ кДж/моль}$$

Для определения энтальпии реакции из суммарной энергии, затрачиваемой на разрыв связей, необходимо вычесть энергию, которая выделяется при образовании новых связей:

$$\Delta H^0_{\text{р-ции}} = \Delta H^0_{\text{H-H}} + \Delta H^0_{\text{Cl-Cl}} - 2\Delta H^0_{\text{H-Cl}} = 1 \cdot 436 + 1 \cdot 240 - 2 \cdot 430 = -184 \text{ кДж}$$

Поскольку энтальпия реакции отрицательна, процесс сопровождается выделением теплоты, реакция экзотермическая. Обратите внимание, что каждую энергию связи мы умножили на число молей данных связей в уравнении реакции, поэтому размерность энтальпии килоджоуль, и эта величина соответствует двум молям образовавшегося хлороводорода. Молярная энтальпия реакции будет равна – 92 кДж/моль.

К сожалению, приведенный выше способ расчета тепловых эффектов реакций в большинстве случаев неприменим к веществам с ион-

Значения энергий химических связей (ΔH°)

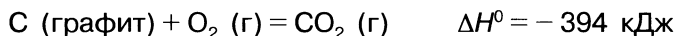
Энергия простых связей, кДж/моль										
Элемент	H	C	N	P	O	S	F	Cl	Br	I
H	436	416	391	322	467	347	566	430	366	299
C		356	285	264	336	272	485	327	285	213
N			160	200	201	—	272	193	—	—
P				209	340	—	490	319	264	184
O					146	—	190	205	—	201
S						226	326	255	213	—
F							158	255	238	—
Cl								240	217	209
Br									193	180
I										151

Энергия кратных связей, кДж/моль										
C=C	598	C=N	616	C=O	695	N=N	418	N=O	632	
C≡C	813	C≡N	866	C≡O	1073	N≡N	946	O=O	494	

ным видом связей, да и для ковалентно построенных веществ сложного строения дает значительную погрешность.

Более общий способ расчета тепловых эффектов химических реакций основан на применении **закона Гесса**. Но прежде чем сформулировать этот закон, введем еще одно очень важное термодинамическое понятие.

Рассмотрим химическую реакцию получения оксида углерода(IV) из простых веществ:



Данную реакцию можно провести в калориметре, измерить ее энтальпию и привести значение к стандартным условиям. Она составляет -394 кДж/моль и отрицательна, поскольку реакция экзотермическая. Тепловой эффект подобной реакции называют энтальпией образования вещества.

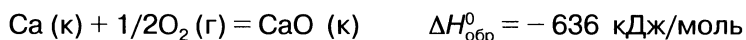
! **Стандартной энтальпией (теплотой) образования** сложного вещества при данной температуре называют тепловой эффект реакции получения одного моля его из простых веществ, если все участники химического процесса находятся в стандартных условиях.

Таблица 6

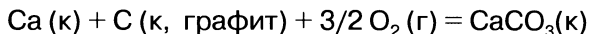
Стандартные энтальпии образования некоторых веществ

Вещество	H ₂ O (г)	H ₂ O (ж)	HCl (г)	SO ₂ (г)	SO ₃ (г)	NH ₃ (г)	CO (г)
$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	– 241,8	– 286,0	– 92,3	– 296,9	– 395,2	– 46,2	– 110,5
Вещество	CO ₂ (г)	CH ₄ (г)	C ₂ H ₆ (г)	C ₂ H ₄ (г)	C ₂ H ₂ (г)	H ₂ S (г)	NaCl (т)
$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	– 393,5	– 74,9	– 103,9	52,3	266,7	– 20,2	– 411,0

Аналогично стандартной энтальпией образования оксида кальция при 298 К является тепловой эффект реакции:



Применимо ли данное понятие к соединениям, которые невозможно получить непосредственно взаимодействием простых веществ? Да, поскольку для определения их стандартных энтальпий образования есть косвенные методы. Стандартные энтальпии образования известных веществ приведены во всех справочных пособиях по физической химии (табл. 6). Например, в справочнике мы можем найти значение стандартной энтальпии образования карбоната кальция при 298 К: $\Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{CaCO}_3) = -1207$ кДж/моль. Это величина теплового эффекта гипотетической реакции:



Обратим внимание, что в случае наличия у простого вещества аллотропных модификаций за стандартное состояние принимают наиболее устойчивую из них. Так, в случае углерода это графит, олова — олово белое, серы — сера ромбическая и т. д. Единственное исключение сделано для фосфора: за стандартное состояние взят не наиболее устойчивый красный фосфор Р (к, красный), а более реакционно-способный белый Р (б, белый). Необходимо запомнить, что энтальпии образования простых веществ считают равными нулю.

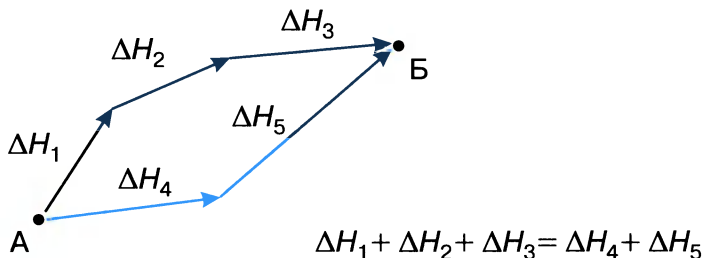
Каким же образом знание энтальпий образования веществ может приблизить нас к расчету тепловых эффектов химических реакций?

В 1840 г. выдающийся русский химик Г. И. Гесс открыл основной закон термодинамики.

! Тепловой эффект химической реакции или физико-химического процесса не зависит от пути перехода из начального состояния системы в конечное, а определяется только природой и состоянием исходных и конечных веществ.

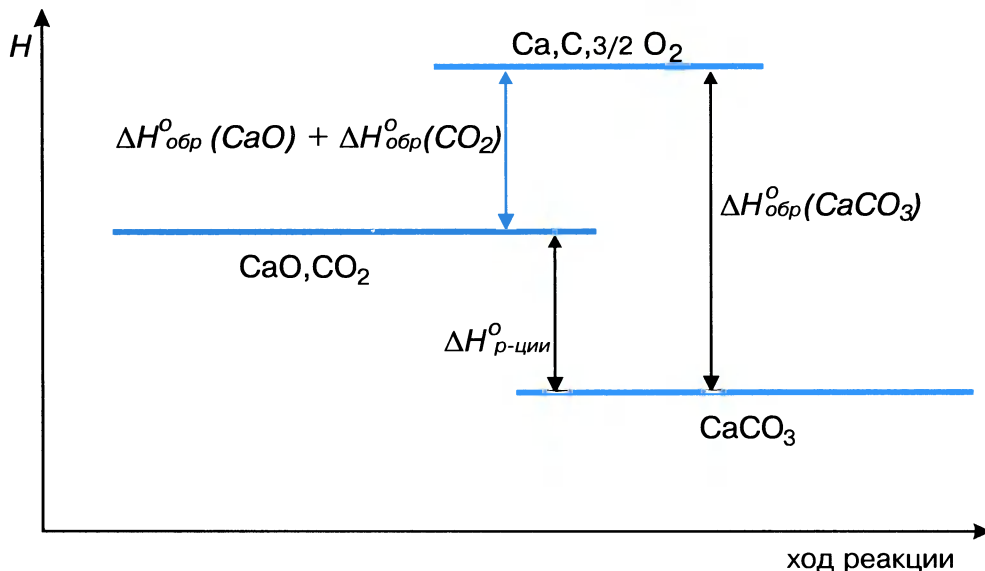
Закон Гесса основан на выполнении первого начала термодинамики. Энергия не может возникнуть ниоткуда и исчезнуть никуда, сумма теп-

ловых эффектов реакций не зависит от числа стадий и пути перехода системы из состояния А в состояние Б:



Давайте попробуем применить закон Гесса к следующим гипотетическим процессам. Пусть в качестве исходного состояния системы мы имеем 1 моль кальция, 1 моль углерода (графита) и $3/2$ моля молекулярного кислорода. Соединением сразу всех этих простых веществ теоретически можно получить 1 моль карбоната кальция. Стандартная энтальпия этой реакции по определению будет называться стандартной энтальпией образования карбоната кальция.

Тот же карбонат кальция можно получить иным путем. Сначала синтезировать из простых веществ два оксида, причем суммарный тепловой эффект этих реакций будет равен $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CaO}) + \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CO}_2)$, затем провести реакцию между этими оксидами и получить конечный продукт CaCO_3 . Тепловой эффект этого процесса обозначим $\Delta H_{\text{р-ции}}^0$. По закону Гесса суммы тепловых эффектов перехода от простых веществ к конечному не зависят от пути перехода и, следовательно, равны между собой. Наши рассуждения иллюстрирует следующая энергетическая диаграмма:



Переведем наши рассуждения на основе закона Гесса на язык математических формул:

$$\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{CaO (к)} + \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{CO}_2(\text{г}) + \Delta H_{\text{р-ции}} = \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{CaCO}_3(\text{к}), \text{ отсюда}$$

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{CaCO}_3(\text{к}) - \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{CaO(к)} - \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{CO}_2(\text{г}) = \\ = -1207 - (-636) - (-384) = -187 \text{ кДж}$$

Отметим, что все величины отнесены к температуре 298 К.

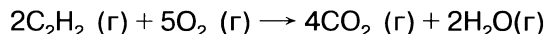
За несколько минут мы рассчитали энтальпию реакции оксида кальция с оксидом углерода(IV). Это и есть важнейшее следствие закона Гесса.

! Тепловой эффект химической реакции равен сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = \sum i \Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{продуктов}) - \sum j \Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{исходных веществ})$$

При этом каждое значение энтальпии образования нужно умножить на соответствующий коэффициент (i , j) в уравнении реакции.

Проиллюстрируем первое следствие из закона Гесса еще одним примером. Горение ацетилена протекает по уравнению

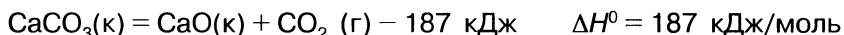


Воспользовавшись данными из таблицы 9, рассчитаем энтальпию этой реакции:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = 4\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{CO}_2(\text{г}) + 2\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{H}_2\text{O}(\text{г}) - 2\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) - 5\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{O}_2 (\text{г}) = \\ = 4(-393,5) + 2(-241,8) - 2 \cdot 266,7 - 5 \cdot 0 = -2591 \text{ кДж}$$

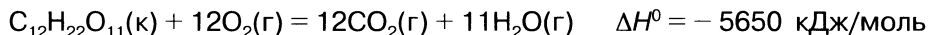
В расчете на 1 моль ацетилена теплота его сгорания равна – 1295,5 кДж/моль. Расчетное значение очень близко к экспериментальному, составляющему – 1299 кДж/моль.

Второе важное следствие закона Гесса заключается в том, что тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции. Итак, для разложения 1 моль карбоната кальция потребуется затратить 187 кДж теплоты:



Организм человека — это уникальный «химический реактор», в котором происходит множество разнообразных химических реакций. Их главное отличие от процессов, протекающих в промышленных установках, состоит в том, что в организме все реакции осуществляются в «мягких условиях» (атмосферное давление, невысокая температура), при этом образуется мало вредных побочных продуктов.

Процесс окисления органических веществ кислородом — главный источник энергии, а его основные конечные продукты — углекислый газ и вода, например:



Если бы пища окислялась в организме быстро и полностью, то уже несколько съеденных кусочков сахара вызывали бы перегревание. Но биохимические процессы, суммарный тепловой эффект которых по закону Гесса не зависит от механизма и является постоянной величиной, идут ступенчато, как бы растянуты во времени. Поэтому организм не «сгорает», а экономно расходует эту энергию на процессы жизнедеятельности.

Каждый человек должен хотя бы приблизительно представлять, сколько энергии поступает в его организм с пищей и сколько расходуется в течение суток.

Одна из основ рационального питания такова: количество поступающей с пищей энергии не должно превышать ее расход (или быть меньше) более чем на 5%, иначе нарушается обмен веществ. Энергетический эквивалент пищи — ее калорийность, выражаемая в килокалориях на 100 г продукта. Энергетическую ценность часто указывают на упаковке продукта, ее можно найти в специальных справочниках по кулинарии, а можно рассчитать на основании состава продукта. Независимо от природы белков, жиров и углеводов их энергетическая ценность составляет соответственно 4,1; 9,0 и 3,9 ккал/г (1 ккал = 4,1840 кДж).

Расход энергии человеком зависит от его возраста, пола, интенсивности труда. Женщина в среднем затрачивает в сутки 2100—2500 ккал, а мужчина — 2400—3000 ккал.

Наиболее полезно питание с невысокой калорийностью, но с наличием всех необходимых компонентов пищи: белков, жиров, углеводов, минеральных веществ, витаминов, микроэлементов.

ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Мы неоднократно констатировали, что любые самопроизвольные изменения в системе должны приводить к уменьшению ее энергии. Следовательно, если взаимодействие между веществами возможно, реакция должна сопровождаться выделением энергии, т. е. быть экзотермической. Так и считали долгое время, полагая, что *энтальпийный фактор* является единственным критерием самопроизвольного течения процесса.

Однако многие физико-химические процессы легко протекают самопроизвольно, без нашего вмешательства, при этом являются эндотермическими. Если налить в блюдце немного ацетона, вскоре его запах будет ощущаться по всей комнате, а блюдце окажется пустым. Переход вещества из жидкого состояния в газообразное — процесс эндотермический. Что заставляет ацетон испаряться? При растворении в воде многих солей, например хлорида натрия или нитрата аммония, происходит значительное охлаждение раствора. Какова при этом движущая сила растворения? Тот же карбонат кальция, разлагаясь, поглощает тепловую энергию из окружающей среды. Следовательно, *энтальпийный фактор* не единственный, определяющий общий запас энергии в системе.

Чтобы объяснить самопроизвольное протекание эндотермических процессов, необходимо ввести еще одну термодинамическую функцию — **энтропию**. Обозначают эту функцию буквой **S**.

Энтропию можно рассматривать как меру *неупорядоченности*, хаотичности, беспорядка частиц, составляющих систему.

Проведем мысленно несложный эксперимент. Два сосуда с различными газами соединены друг с другом трубкой с краном (рис. 29). Если открыть кран, газы начнут самопроизвольно перемешиваться в результате диффузии. При этом суммарная энтальпия газов до и после смешивания останется абсолютно одинаковой. Что является движущей силой процесса? Возрастание беспорядка в системе, увеличение ее энтропии ($\Delta S > 0$). Энтропийный фактор заставляет газы смешиваться, что приводит к более хаотичному их распределению.

Приведенный пример является иллюстрацией *второго начала термодинамики*. Так же как и первое, оно имеет несколько формулировок, из которых для нас более понятной является следующая:

! В любой изолированной системе *самопроизвольно* протекают только те процессы, которые приводят к **увеличению энтропии**.

Мы рады были бы воспользоваться новой термодинамической функцией для того, чтобы рассчитать, как изменится энтропия системы при протекании какой-либо химической реакции или процесса. Но как это сделать? Оказывается, что в некоторых случаях не так и сложно. Абсолютные значения энтропии при стандартных условиях для большинства известных веществ определены и сведены в таблицу, фрагмент которой мы приводим ниже.

Анализируя таблицу 7, можно заметить, что энтропия твердых веществ значительно меньше, чем жидких, а та, в свою очередь, меньше, чем газообразных. Это легко объяснить, вспомнив, что энтропия — мера беспорядка в системе. В твердом веществе частицы расположены в узлах кристаллической решетки, т. е. распределены в относительно строгом порядке. При плавлении кристаллическая решетка нарушается, беспорядок возрастает, однако частицы еще достаточно прочно связаны между собой силами межмолекулярного взаимодействия. Переход в газообразное состояние сопровождается полным хаосом положения частиц в пространстве, причем этот беспорядок увеличивается с повышением температуры.

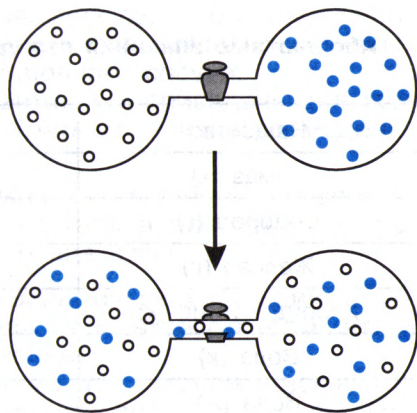


Рис. 29. Смешивание газов под влиянием энтропийного фактора

Абсолютные значения стандартной энтропии S^0 некоторых веществ при 298 К

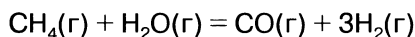
Вещество	Формула	Энтропия, Дж/моль·К
Алмаз (к)	C	2,4
Водород (г)	H ₂	130,6
Железо (к)	Fe	27,2
Хлорид натрия (к)	NaCl	72,4
Вода (к)	H ₂ O	48,0
Вода (ж)	H ₂ O	70,0
Вода (г)	H ₂ O	188,7
Оксид углерода(II)	CO	197,5
Оксид углерода(IV)	CO ₂	213,7
Метан (г)	CH ₄	186,2
Этен (г)	C ₂ H ₄	219,4
Этан (г)	C ₂ H ₆	229,5
Пропан (г)	C ₃ H ₈	269,9
Оксид кальция (к)	CaO	39,7
Карбонат кальция (к)	CaCO ₃	92,9

Таким образом, процессы плавления и испарения, скажем воды, хотя и являются эндотермическими, но сопровождаются возрастанием энтропии.

Воспользовавшись следствием из закона Гесса, можно определить изменение энтропии в ходе химической реакции. Оно равно сумме абсолютных значений энтропий продуктов реакции за вычетом аналогичной суммы для исходных веществ. Напомним, что значок «ноль» справа вверху у символа энтропии означает стандартное ее значение. Не забудьте учесть коэффициенты в уравнении реакции

$$\Delta S_{\text{р-ции}}^0 = \sum_i S^0(\text{продуктов}) - \sum_j S^0(\text{исходных веществ})$$

Для реакции конверсии метана



изменение энтропии составит:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{р-ции}}^0 &= S^0(\text{CO}) + 3S^0(\text{H}_2) - (S^0(\text{CH}_4) + S^0(\text{H}_2\text{O})) = \\ &= 197,5 + 3 \cdot 130,6 - 186,2 - 188,7 = 214,4 \text{ (Дж/К)} \end{aligned}$$

Возрастание энтропии в ходе данной реакции связано с увеличением суммарного объема газообразных веществ, стремящихся хаотически распределиться по всему объему реакционного сосуда.

Каким же образом получены значения энтропии, приведенные в таблице 10? Они вычислены на основании *третьего начала термодинамики*.

! Энтропия любого индивидуального вещества, существующего в виде идеального кристалла при температуре, равной абсолютному нулю, равна нулю.

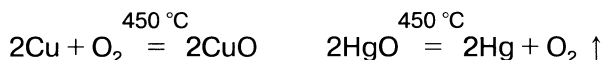
Как видите, в отличие от других термодинамических функций (внутренняя энергия, энтальпия) энтропия обладает «точкой отсчета», что и позволяет рассчитать ее абсолютное значение.

На основании второго начала термодинамики мы можем утверждать, что самопроизвольно могут протекать только те процессы (в том числе химические реакции), при которых происходит увеличение энтропии системы. Следовательно, расчетом изменения этой функции (ΔS) можно воспользоваться для ответа на вопрос, будет протекать реакция или нет. Это действительно так, однако есть одно «но». Сказанное справедливо лишь для изолированных систем. Вода в закупоренной бутылке (закрытая система) на морозе самопроизвольно замерзает, при этом энтропия уменьшается; в живом организме (открытая система) происходит синтез белка из отдельных аминокислот, также сопровождающийся уменьшением энтропии.

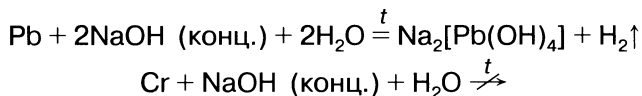
Мы пришли к выводу, что вероятность протекания процесса определяют два фактора: энтальпийный и энтропийный. Самопроизвольному течению реакции способствует понижение энтальпии и повышение энтропии системы. Нельзя ли объединить эти две функции в одну, чтобы с ее помощью однозначно определять, дает ли термодинамика свое «добро» на возможность осуществления процесса?

ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Некоторые факты в химии трудно объяснить без знания термодинамики. Почему, например, при нагревании медь соединяется с кислородом, а оксид ртути, напротив, разлагается на ртуть и кислород?



Почему фторид серебра растворим в воде, а хлорид серебра нерастворим? Почему цинк, алюминий, свинец, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды, реагируют со щелочами, а хром нет?



Ответить на эти вопросы не составит труда, если мы введем с вами еще одну термодинамическую функцию, называемую **изобарно-**

изотермическим потенциалом G. Вернее, раньше нас в конце XIX в. это сделал выдающийся американский физико-химик, один из основоположников химической термодинамики Дж. Гиббс. Эту функцию чаще называют его именем — **энергия Гиббса**.

Изменение энергии Гиббса учитывает как энтальпийный, так и энтропийный факторы реакции и, кроме того, влияние температуры, которое в первую очередь сказывается на значении энтропии:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Использовать данную функцию можно как для изолированных, так и для закрытых систем, но только в том случае, если процесс протекает при постоянных температуре и давлении (отсюда и название функции — изобарно-изотермический потенциал).

! В закрытых системах при постоянных температуре и давлении могут протекать только те процессы, которые сопровождаются *уменьшением энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала)* системы.

Иными словами, если мы рассчитаем для предлагаемой реакции значение ΔG и оно окажется больше нуля, реакция в данных условиях невозможна, она запрещена термодинамически! Если же значение ΔG будет отрицательным, реакция возможна.

Вернемся к нашей модельной реакции разложения карбоната кальция. Оценим вероятность ее протекания при 25 °С:



Тепловой эффект данной реакции мы уже рассчитали: $\Delta H^0 = 187$ кДж. Легко догадаться, что энтропия в ходе реакции будет возрастать — из одного вещества образуется два новых, одно из которых является газом:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{р-ции}}^0 &= S^0\text{CaO}(\text{к}) + S^0\text{CO}_2(\text{г}) - S^0\text{CaCO}_3(\text{к}) = \\ &= 39,7 + 213,7 - 92,9 = 160,5 \text{ Дж/К}\end{aligned}$$

Определим ΔG^0 реакции:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = 187 - 298 \cdot 160,5 \cdot 10^{-3} = 139,2 \text{ кДж}$$

Следовательно, при комнатной температуре карбонат кальция разлагаться не будет.

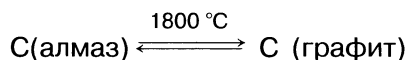
Можно ли с помощью новой функции рассчитать температуру, при которой реакция станет возможной? Конечно! Обязательным условием этого является выполнение неравенства

$$\Delta G < 0, \text{ т. е. } \Delta H - T \cdot \Delta S < 0, T > \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{187 \cdot 10^3 \text{ Дж}}{160,5 \text{ Дж/К}}, T > 1165 \text{ К}$$

Не проводя никаких экспериментов, мы в течение нескольких минут получили важные практические результаты: при комнатной температуре разложение карбоната кальция невозможно, для начала реакции необходимо повысить температуру до 1165 К (до 892 °С).

Несомненно, и без термодинамики вам известно об устойчивости мела при комнатной температуре. Но подобные расчеты применимы для решения гораздо более важных проблем.

Вы знаете, что алмаз и графит — аллотропные формы элемента углерода. При 1800 °С в отсутствие кислорода алмаз превращается в графит, протекает реакция аллотропизации, причем равновесие практически полностью смещено вправо:

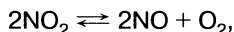


Как заманчиво было бы осуществить обратную реакцию! Вы думаете, химики не пытались этого сделать? Все попытки были напрасны. В начале XX в. на помощь пришла термодинамика. Расчет условий перехода графита в алмаз занимает не более 5 мин. Оказалось, что для этого требуются относительно невысокая температура (около 1500 °С), но гигантские давления: от 40 тыс. атмосфер! Конечно, ни в одном реакторе создать такое давление невозможно. И все-таки решение есть, причем простое, как все гениальное. Частишки графита смешивали с расплавленным железом (графит в нем не растворяется) и образовавшуюся суспензию мелкими каплями добавляли в холодное масло. Железо очень быстро кристаллизовалось, при этом его объем уменьшался и внутри капли на мгновение создавалось громадное давление. Образовавшиеся железные шарики растворяли в соляной кислоте, а мелкие кристаллики алмазов отделяли от раствора. Безусловно, получить таким способом ювелирный бриллиант невозможно. Искусственные алмазы используют для изготовления металлорежущих инструментов, шлифовальных порошков. Вспомните, что после известной трагедии корпус атомной подводной лодки «Курск» разрезали мощной струей воды с частичками искусственных алмазов.

Конечно, современные технологии получения алмазов гораздо более совершенны, их синтезируют десятками тонн в год. Но именно термодинамика «зажигает зеленый свет» для процессов, которые являются основой не только промышленного производства, но и жизни на Земле.

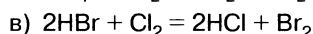
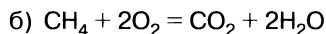
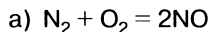


1. Вычислите тепловой эффект реакции ($\Delta H_{\text{р-ции}}^{\circ}$)

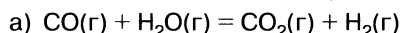


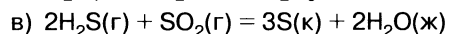
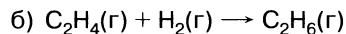
если известно, что $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{NO}_2) = 25,90 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{NO}) = 90,40 \text{ кДж/моль}$.

2. Воспользовавшись данными таблицы 8, рассчитайте тепловые эффекты ($\Delta H_{\text{р-ции}}^{\circ}$) следующих реакций:

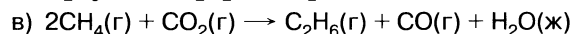
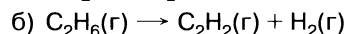
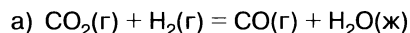


3. По закону Гесса на основании данных таблицы 9 рассчитайте тепловые эффекты ($\Delta H_{\text{р-ции}}^{\circ}$) следующих реакций:



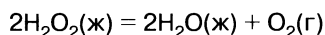


4. Возможно ли при стандартных условиях самопроизвольное течение реакций?



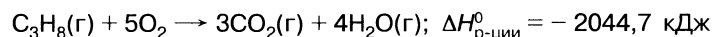
Дайте мотивированный ответ, рассчитав с помощью таблиц 9 и 10 $\Delta H_{\text{р-ции}}^0$, $\Delta S_{\text{р-ции}}^0$ и $\Delta G_{\text{р-ции}}^0$.

5. Рассчитайте изменение энергии Гиббса при стандартных условиях для реакции



по следующим данным: $\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -211,43$ кДж,
 $\Delta S_{\text{р-ции}}^0 = 129$ Дж/К

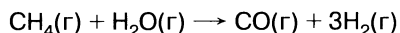
6. Воспользовавшись данными таблицы 9, рассчитайте энтальпию образования пропана, зная тепловой эффект реакции



7. В биологическом полимере осуществляется превращение:
 нативное состояние \rightleftharpoons денатурированное состояние

При повышении температуры равновесие сдвигается вправо. Что можно сказать о знаке ΔH^0 в соответствии с принципом Ле Шателье? Зная, что величина ΔG^0 данного процесса отрицательна, определите знак ΔS^0 .

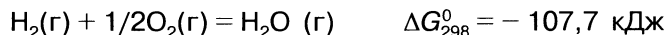
8. С помощью таблицы 10 рассчитайте ΔS^0 реакции:



§ 17. Скорость химических реакций

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Реакция между водородом и кислородом должна сопровождаться значительным понижением свободной энергии Гиббса, т. е. термодинамически возможна:



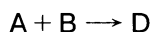
Однако если мы смешиваем 1 моль водорода и 0,5 моль кислорода при 25 °С, то через сто лет в системе удастся обнаружить... всего 1500 молекул воды! Теоретически реакция протекает, но практически ее скорость почти равна нулю. Но стоит только через смесь пробежать электрической искре, как раздается мощный взрыв гремучего газа. Реакция завершится практически мгновенно!

Этот пример показывает, что скорость реакции между одними и теми же веществами во многом зависит от условий ее проведения. Если же сравнивать различные реакции, то некоторые из них протекают достаточно медленно, и заставить их протекать мгновенно невозможно (например, образование гидрокарбоната кальция по уравнению $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$). Напротив, отсрочить появление осадка при сливании растворов хлорида бария и сульфата натрия на несколько часов пока никому не удалось.

! Раздел химии, который изучает скорость химических реакций, и ее зависимость от различных факторов, называют **химической кинетикой**.

Что же понимают под скоростью химической реакции?

Предположим, некоторое взаимодействие протекает по схеме



Как изменяются концентрации участников реакции в ходе процесса? На рисунке 30 представлены возможные зависимости молярной концентрации одного из исходных веществ (c_A) и продукта реакции (c_D) от времени.

В начальный момент концентрация исходного вещества была максимальной, а продукта в системе еще не было. По мере протекания реакции содержание исходных веществ уменьшается, а концентрация продукта реакции увеличивается. Чем быстрее протекает процесс, тем значительнее изменяются концентрации реагентов в единицу времени.

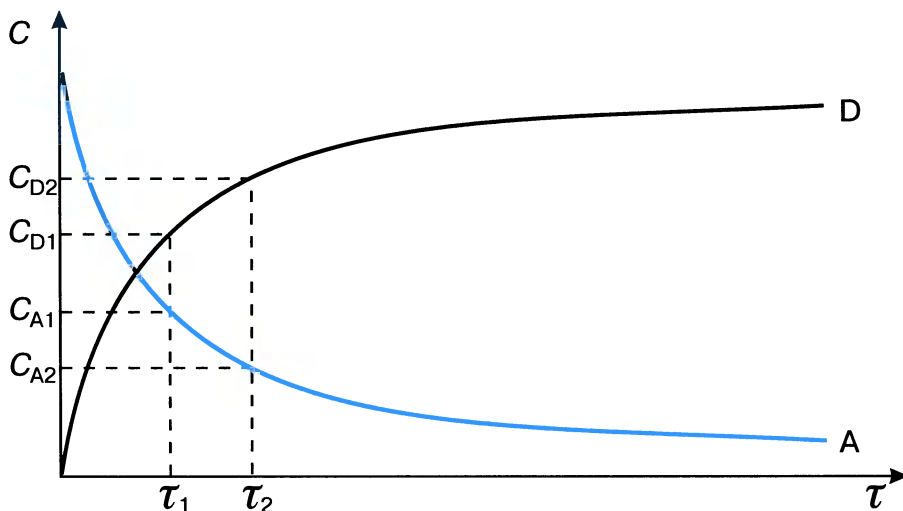


Рис. 30. Зависимость концентраций исходного вещества и продукта реакции от времени

! Изменение концентрации одного из участников реакции в единицу времени называют **средней скоростью химической реакции**:

$$\bar{v} = -\frac{c_{A2} - c_{A1}}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{c_{B2} - c_{B1}}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{c_{D2} - c_{D1}}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \text{ (моль/л} \cdot \text{с)}$$

Для того чтобы рассчитать среднюю скорость реакции, необходимо изменение концентрации вещества Δc разделить на промежуток времени $\Delta \tau$, за который это изменение произошло.

Почему перед дробью стоит знак «минус»? Поскольку концентрация исходного вещества в ходе реакции уменьшается, разность $c_{A2} - c_{A1}$ меньше нуля. Знаменатель дроби $\tau_2 - \tau_1$ положителен. В химии не принято оперировать отрицательными скоростями реакций, поэтому при выражении средней скорости реакции через концентрации исходных веществ перед дробью ставят знак «минус». Понятно, почему его не ставят перед выражением скорости через нарастание концентрации вещества D.

Скорость химической реакции имеет размерность концентрации, отнесенной к единице времени.

Понятие «концентрация» применимо лишь к гомогенной системе. Следовательно, приведенное выше определение скорости применимо только для гомогенных реакций: газофазных или протекающих в растворах.

В гетерогенных реакциях взаимодействие протекает на границе раздела двух фаз. Для таких реакций скорость определяется изменением количества вещества в единицу времени на единице поверхности раздела фаз:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{\Delta \tau \cdot S} \text{ (моль/с} \cdot \text{м}^2\text{)}$$

Вернемся к рисунку 37. В промежутке времени от τ_1 до τ_2 скорость реакции не постоянна. Учитывая форму графика зависимости $c = f(\tau)$, можно утверждать, что скорость реакции постепенно уменьшается. В некоторых случаях, кроме среднего значения скорости, необходимо знать и ее истинную величину в момент времени τ .

Величина скорости в каждый момент времени определяется пределом, к которому стремится выражение $\Delta c / \Delta \tau$ при $\Delta \tau \rightarrow 0$, т. е. производной концентрации. Таким образом, истинная скорость реакции есть первая производная концентрации участника реакции по времени:

$$v_{\tau} = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta c}{\Delta \tau} \right) = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

В каждый момент времени скорость реакции равна тангенсу угла наклона касательной к кривой $c = f(\tau)$ в данной точке (рис. 30).

Наше небольшое погружение в кинетику химических реакций показало, насколько для серьезного изучения химии необходимо хорошее знание математики.

Изменение количества вещества, по которому определяют скорость химической реакции, — это внешний фактор, наблюдаемый исследова-

телем. По сути, все процессы осуществляются на микроуровне. Для того чтобы частицы прореагировали, они, как минимум, должны столкнуться. Причем столкнуться эффективно: не разлететься, как мячики, в разные стороны, а так, чтобы в них разрушились или ослабли существующие связи и смогли образоваться новые. Для этого реагирующие частицы должны обладать достаточной энергией.

Расчетные данные показывают, что, например, в смеси двух газов частота столкновений молекул при атмосферном давлении и комнатной температуре настолько велика, что все реакции должны были бы протекать практически мгновенно. Но ведь это не так! Значит, лишь небольшая доля столкновений оказывается результативной. Причина этого явления кроется в следующем.

Молекулы реагирующих веществ обладают неодинаковым запасом энергии. Часть из них движется (за счет теплового движения и соударений) с большими скоростями, их кинетическая энергия велика. Некоторые после очередного «лобового» столкновения почти останавливаются; через мгновение их ожидает удар другой частицы. Чтобы столкновение реагирующих молекул было эффективным, их суммарная энергия должна превышать некоторую величину, индивидуальную для каждой реакции. Таких «горячих» молекул, энергия которых превышает среднюю энергию частиц в системе, немного. Но именно их столкновение приводит к образованию нового вещества.

! Минимальный избыток энергии, которым должны обладать частицы исходных веществ по сравнению со средней энергией молекул, чтобы произошло их результативное столкновение, называют **энергией активации** E_a .

Таким образом, на пути всех частиц, вступающих в реакцию, имеется энергетический барьер, равный энергии активации. Если барьер невелик, то большинство частиц может его преодолеть, поэтому скорость реакции высокая. Так протекают многие реакции ионного обмена в растворах электролитов. Если же энергия активации значительна, реакция протекает медленно.

В качестве примера рассмотрим взаимодействие двух газообразных веществ — водорода и паров иода:



Стандартная энтальпия реакции отрицательна, следовательно, синтез иодоводорода является экзотермическим процессом. Реакция протекает с невысокой скоростью, что свидетельствует о значительной энергии активации. Экспериментально найдено, что она составляет 167,4 кДж/моль.

Почему столкновение молекул водорода и иода, не обладающих достаточным запасом энергии, не приводит к получению продукта? На что расходуется энергия активации?

Об изменении энергии системы в ходе взаимодействия можно судить по диаграмме, представленной на рисунке 31. Подобную зависимость иногда называют энергетическим профилем реакции.

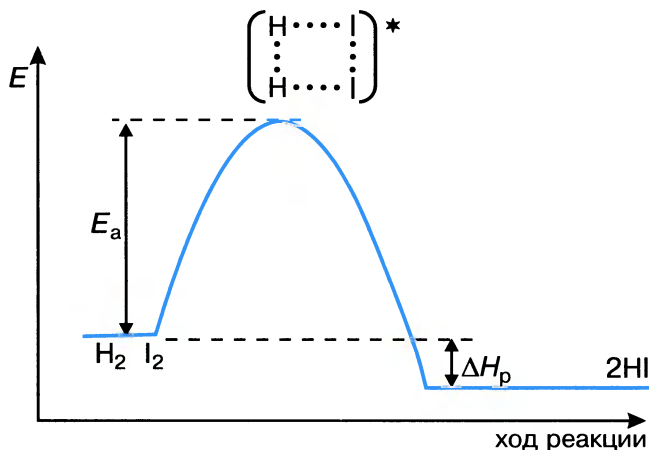


Рис. 31. Энергетический профиль реакции синтеза иодоводорода

Если несильно толкнуть навстречу друг другу два пластилиновых шарика, после столкновения они практически не изменятся. При энергичном соударении произойдет деформация и шарики слипнутся.

Нечто подобное происходит при столкновении молекул. Если соударение «недостаточно энергично», электронные оболочки атомов взаимно отталкиваются, молекулы разбегаются, как бильярдные шары. При столкновении частиц, суммарная энергия которых велика, происходит взаимопроникновение электронных оболочек, в результате чего начинают образовываться новые связи между атомами, а имеющиеся связи — ослабевать. В таком переходном состоянии образуется промежуточная частица, которую называют **активированным комплексом**. Звездочка указывает на то, что такая частица находится в возбужденном состоянии, очень активна, ее энергия — «макушка» энергетического профиля реакции. Выделить такую частицу в индивидуальном состоянии невозможно, поэтому ее формулу записывают в квадратных скобках:



Понятно, что на образование активированного комплекса требуются затраты энергии. Находясь на вершине энергетического профиля реакции, активированный комплекс имеет две возможности дальнейшего превращения. Он может вернуться к исходному состоянию, что будет равносильно отсутствию реакции, а может «скатиться под горку», превратившись в две молекулы иодоводорода. Образование новых связей H—I будет сопровождаться выделением энергии, равной 186,2 кДж/моль.

Разность между затраченной на образование активированного комплекса энергией и ее выигрышем при образовании конечного продукта и составляет энтальпию реакции:

$$\Delta H^0 = 167,4 \text{ кДж/моль} - 186,2 \text{ кДж/моль} = - 18,8 \text{ кДж/моль}$$

Возможен ли обратный процесс? В принципе да, только энергия активации обратной реакции выше, чем прямой. Если «прочитать» диаграмму на рисунке «в обратном направлении», нетрудно понять, что энергия активации обратной реакции составляет 186,2 кДж/моль. И опять взаимодействие сопровождается образованием активированного комплекса. Какой с точки зрения теплового эффекта будет реакция разложения иодоводорода? Конечно, эндотермической:

$$\Delta H = E_a^2 - E_a^1 = 186,2 - 167,4 = 18,8 \text{ кДж}$$

Мы подтвердили справедливость следствия из закона Гесса: тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.

В заключение сделаем вывод: многие реакции практически неосуществимы, поскольку их энергия активации очень высока.

Наличие энергетического барьера имеет огромное значение для нашей жизни. Представьте себе последствия того, что все термодинамические разрешенные реакции протекали бы с минимальной энергией активации. Кислород воздуха реагировал бы со всем, что может гореть или окисляться. Все органические вещества за считанные секунды превратились бы в углекислый газ и воду. Таким образом, окружающий мир и мы сами существуем только благодаря наличию естественного барьера — энергии активации, не позволяющей многим реакциям протекать со значительными скоростями.

ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Впервые гипотезу о взаимосвязи между массами реагентов и временем течения реакции выдвинул в 1865 г. Н. Н. Бекетов: «...притяжение пропорционально произведению действующих масс». Эта гипотеза нашла свое подтверждение в основном законе химической кинетики, сформулированном в 1867 г. норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге и названном **законом действующих масс**.

! Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для гипотетической реакции $aA + bB \rightarrow dD + eE$ математическое выражение закона действующих масс имеет вид

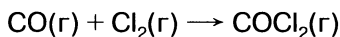
$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b,$$

где v — скорость химической реакции; c — концентрация вещества, моль/л; a , b — коэффициенты в уравнении реакции.

Подобные выражения называют *кинетическими уравнениями* реакций. Коэффициент пропорциональности ***k*** в кинетическом уравнении называют **константой скорости** химической реакции. Она численно равна скорости химической реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Необходимо отметить, что совпадение показателей степени в кинетическом уравнении с коэффициентами в уравнении реакции справедливо только для реакций, представляющих собой элементарный акт и уравнения которых отвечают реальному столкновению молекул. Для сложных реакций эти величины определяются экспериментально и могут быть дробными числами.

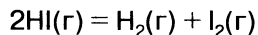
Например, кинетическое уравнение реакции синтеза фосгена



записывают так:

$$v = k \cdot c(\text{CO}) \cdot c(\text{Cl}_2)$$

Для реакции разложения иодоводорода

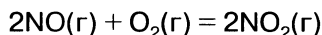


соответствующее кинетическое уравнение будет таким:

$$v = k \cdot c^2(\text{HI})$$

Показатель степени, в которую возведена концентрация вещества в кинетическом уравнении, называют *частным порядком реакции* или порядком реакции по данному веществу. Сумму частных порядков реакции называют ее *общим порядком*.

Например, окисление оксида азота(II) до оксида азота(IV) протекает по уравнению



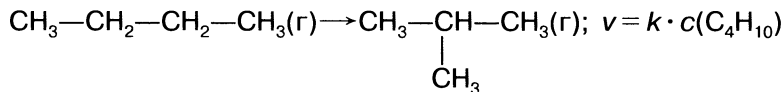
В соответствии с законом действующих масс запишем:

$$v = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$$

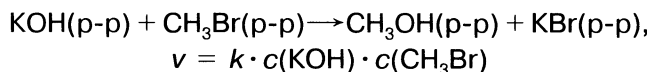
Порядок данной реакции по оксиду азота(II) равен 2, по кислороду порядок первый. Общий порядок реакции равен трем.

В соответствии с этим признаком все реакции подразделяют на реакции первого, второго и третьего порядка.

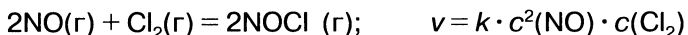
Реакции первого порядка — это процессы распада двухатомных молекул на атомы ($\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$), ядерные реакции, реакции изомеризации, например:



Чаще всего встречаются реакции второго порядка:

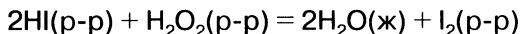


Достаточно редки реакции третьего порядка:



Реакции с общим порядком выше третьего практически не встречаются.

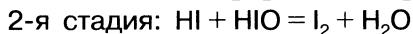
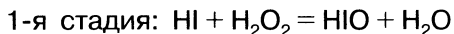
Часто порядок реакции не соответствует сумме стехиометрических коэффициентов в уравнении, так как оно является итоговой записью многостадийного процесса. Например, иодоводород легко окисляется в растворе пероксидом водорода:



Вопреки ожиданиям экспериментально полученное кинетическое уравнение реакции таково:

$$v = k \cdot c(\text{HI}) \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2),$$

т. е. реакция имеет первый порядок как по иодоводороду, так и по пероксиду водорода. Оказывается, это сложная реакция, протекающая в две стадии.



Сложив эти два уравнения, мы получим суммарную схему, приведенную выше. Скорость обеих стадий неодинакова: первая протекает с меньшей скоростью, чем вторая, и ограничивает (лимитирует) скорость всей реакции в целом. Такую стадию называют *лимитирующей*. Кинетическое уравнение всего процесса — это, по сути, скорость протекания первой стадии, что и показывает экспериментальное выражение закона действующих масс.

Таким образом, зная порядок реакции, можно сделать некоторые выводы относительно ее механизма.

Можно ли управлять скоростью протекания химических реакций? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо рассмотреть факторы, от которых зависит скорость реакции.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. Природа реагирующих веществ. Величина энергии активации, от которой мы говорили выше, определяется природой реагирующих веществ.

Если энергия активации составляет менее 40 кДж/моль, то большая часть соударений частиц оказывается результативной, скорость таких реакций очень велика. В первую очередь это характерно для реакций между ионами, поскольку их взаимодействию способствует электростатическое притяжение разноименных зарядов. Все реакции ионного обмена протекают практически мгновенно. Очень велики скорости реакций с участием радикалов, однако для их возникновения в системе

требуется первоначальный толчок, вызывающий гомолитический разрыв связей в части исходных молекул. В начале параграфа мы приводили пример реакции водорода с кислородом. Для ее протекания со взрывной скоростью необходимо инициировать появление радикалов, т. е., например, поднести к смеси спичку. Реакция водорода с хлором под действием света также характеризуется лавинообразным цепным механизмом.

Реакции, энергия активации которых составляет от 40 до 120 кДж/моль, характеризуются средними скоростями протекания. Примерами могут служить взаимодействие натрия с этиловым спиртом, цинка с соляной кислотой, обесцвечивание бромной воды этиленом.

Если энергия активации велика (более 120 кДж/моль), то лишь ничтожная часть столкновений приводит к образованию продукта взаимодействия. При комнатной температуре эти реакции практически не протекают. Такими реакциями являются окисление оксида серы(IV) до оксида серы(VI), синтез аммиака из азота и водорода, гидратация этилена.

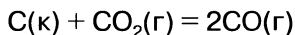
2. Концентрация реагирующих веществ. Из закона действующих масс очевидно, что увеличение концентрации веществ влечет за собой увеличение скорости реакции.

Для газообразных веществ увеличение концентрации означает повышение давления в системе. Действительно, если в один и тот же замкнутый объем поместить удвоенное количество какого-либо газа, его молярная концентрация (моль/л) также удвоится, в два раза возрастет и давление. Верно и обратное: в два раза уменьшив объем смеси газов, мы увеличим их концентрацию ровно в два раза.

Для реакций, протекающих в растворах, увеличение давления не может привести к изменению концентрации реагирующих веществ. Однако в пределах растворимости вещества мы можем приготовить исходный раствор любой концентрации.

С твердыми веществами намного сложнее. Понятие «концентрация» для них специфично: это число частиц на единице поверхности. Для каждого индивидуального вещества это постоянная величина: ее нельзя увеличить ни внесением в систему дополнительного количества данного соединения, ни его измельчением. Следовательно, концентрации твердых веществ в кинетическое уравнение не включаются.

Для реакции



кинетическое уравнение имеет вид $v = k \cdot c(\text{CO}_2)$.

3. Температура. Как вы знаете, эффективным может быть соударение только тех реагирующих частиц из общего их числа, энергия которых превышает некоторую величину. Как можно повысить среднюю энергию частиц, увеличить количество активных молекул? Проще всего увеличением температуры. Давно известно, что при нагревании скорость химической реакции увеличивается.

В конце XIX в. голландский химик Я. Вант-Гофф сформулировал правило:

! При повышении температуры на каждые 10 К скорость химической реакции увеличивается в 2—4 раза.

Математическое выражение правила Вант-Гоффа записывают следующим образом:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где v_2 — скорость реакции при температуре t_2 ; v_1 — скорость реакции при температуре t_1 ; t_2 — конечная температура реакции; t_1 — начальная температура реакции.

Коэффициент γ называют **температурным коэффициентом** реакции или **коэффициентом Вант-Гоффа**. Его физический смысл заключается в том, что он показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 К. Температурный коэффициент для большинства реакций принимает значения от 2 до 4, в том числе дробные (это безразмерная величина).

После открытия Вант-Гоффа была выяснена физическая сущность правила. Оказывается, в соответствии с законами распределения молекул по скоростям число молекул, обладающих энергией активации, в среднем возрастает при увеличении температуры на каждые 10 К именно в 2—4 раза.

Еще одно важное соотношение связывает скорость реакции со временем ее протекания. Очевидно, что, чем быстрее протекает реакция, тем скорее она завершится. При этом выполняется соотношение

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

где v_2 и v_1 — скорости реакции при температурах t_2 и t_1 ; τ_1 и τ_2 — время протекания реакции при соответствующих температурах.

Почему же в основном кинетическом уравнении, если оно основное, не отражено влияние температуры на скорость химической реакции? Оказывается, строго говоря, от температуры зависит константа скорости реакции, а она-то как раз и входит в уравнение закона действующих масс. Правило Вант-Гоффа применимо и для константы скорости:

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где k_2 — константа скорости реакции при температуре t_2 ; k_1 — константа скорости реакции при температуре t_1 .

Правило Вант-Гоффа имеет очень ограниченное применение. Судите сами.

Во-первых, повысить температуру на какие-нибудь 150 °С не составляет труда. При этом скорость реакции с температурным коэффициентом 3 должна увеличиться в 3^{15} раз, т. е. в 14 348 907 раз! Этого не наблюдают в подавляющем большинстве случаев, следовательно, правило Вант-Гоффа выполняется в ограниченном интервале изменения температуры.

Во-вторых, правило является эмпирическим и в явной математической форме не выражает зависимости константы скорости от температуры.

Точное соотношение между скоростью реакции и температурой установил в 1889 г. выдающийся шведский химик С. Аррениус, тот самый, который разработал теорию электролитической диссоциации. Это может показаться странным, но основной заслугой Аррениуса в химии считают именно установление температурной зависимости скорости химической реакции. Зависимость эта носит экспоненциальный характер:

$$k=A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где k — константа скорости реакции; A — коэффициент пропорциональности, называемый предэкспоненциальным множителем, указывает долю активных молекул; E_a — энергия активации реакции; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; e — основание натурального логарифма.

Уравнение Аррениуса «расставляет на свои места» все факторы, от которых зависит константа скорости реакции. Это природа реагирующих веществ, которая «прячется» в предэкспоненциальном множителе A . В соответствии с уравнением Аррениуса энергия активации обратно экспоненциально влияет на константу скорости, которая значительно уменьшается с увеличением энергии активации, а с повышением температуры существенно увеличивается.

На основании уравнения Аррениуса разработаны многочисленные экспериментальные и расчетные методы определения энергии активации реакций.

4. Поверхность соприкосновения реагирующих веществ. Скорость реакций, протекающих на границе раздела фаз, т. е. гетерогенных, зависит при прочих равных условиях от свойств поверхности веществ. Очевидно, что растертый в порошок мрамор быстрее растворяется в соляной кислоте, чем равный по массе кусочек мрамора.

Увеличение скорости объясняется в первую очередь увеличением площади соприкосновения исходных веществ, а также рядом других причин. Например, нарушение структуры кристаллической решетки приводит к тому, что частицы на поверхности образующихся микрокристаллов значительно реакционно-способнее, чем те же частицы на «гладкой» поверхности.

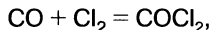
В промышленности для увеличения скорости гетерогенных реакций используют технологический прием, называемый методом кипящего слоя. Поток газообразных или жидких реагентов под давлением подаются в нижнюю часть реактора, заполненного слоем твердого реагента или катализатора на твердом носителе. Поток газа или жидкости равномерно омывает твердые частицы, заставляя их переворачиваться, перемешиваться, как бы кипеть. Так в органическом синтезе осуществляют каталитический крекинг нефтепродуктов и регенерируют (восстанавливают) вышедший из строя катализатор.

Кстати, а что такое катализатор? Нельзя ли с его помощью заставить химическую реакцию идти быстрее?

Использование катализаторов — один из важнейших и самых эффективных способов повышения скорости химических реакций. Явление катализа заслуживает того, чтобы посвятить ему отдельный параграф.



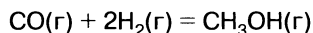
1. В реакции, протекающей по уравнению



концентрацию оксида углерода(II) увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора — от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость синтеза фосгена?

2. При взаимодействии уксусной кислоты с этанолом концентрация кислоты за 10 мин уменьшилась от 3,6 до 2,8 моль/л. В реакции муравьиной кислоты с пропанолом-1 за то же время концентрация пропилформиата увеличилась от 0 до 0,8 моль/л. Напишите уравнения реакций, рассчитайте их средние скорости и определите, какая из этих реакций протекает быстрее.

3. Напишите выражение закона действующих масс для реакции



Как изменится ее скорость при увеличении давления в системе в три раза?

4. Во сколько раз надо увеличить концентрацию кислорода в реакции окисления оксида серы(IV) до оксида серы(VI), чтобы при уменьшении концентрации сернистого газа в пять раз скорость реакции не изменилась?

5. В три стакана, содержащие одинаковые объемы раствора соляной кислоты равной концентрации, поместили: в первый один кубик цинка со стороной 5 мм, во второй три кубика цинка со стороной 3 мм, в третий 30 кубиков цинка со стороной 1 мм. В каком стакане реакция протекает с наибольшей скоростью? В каком случае (при избытке кислоты) выделится больший объем водорода?

6. При температуре 35 °С реакция заканчивается за 1 ч 20 мин. Какое время потребуется для завершения реакции при 65 °С, если ее температурный коэффициент равен 2?

7. Начальная скорость реакции при 40 °С составляет 0,54 моль/л · мин. Вычислите скорость этой реакции при температуре 10 °С, если ее температурный коэффициент равен 3.

8. Как скорость химической реакции зависит от величины энергии активации? Изобразите энергетический профиль экзо- и эндотермической реакции. Чем они различаются?

9. Для реакции гидролиза бромистого этила найдены значения констант скоростей при температурах 298 и 328 К, равные соответственно $5,06 \cdot 10^{-8}$ и $2,00 \cdot 10^{-6}$. Вычислите энергию активации реакции.

§ 18. Катализ

КАТАЛИЗАТОРЫ И КАТАЛИЗ

Люди научились использовать каталитические процессы задолго до появления этого понятия в химическом лексиконе. Природные катализаторы — ферменты — исправно сбраживали углеводсодержащие жидкости в вино и пиво; дрожжевую закваску применяли для выпечки хлеба и пирогов. Производство сыра и уксуса также основано на действии ферментов.

С начала XIX в. химики стали обращать внимание на то, что присутствие небольших количеств некоторых веществ значительно облегчает протекание самых разнообразных реакций, при этом такие вещества в реакции не расходуются. К. С. Кирхгоф в 1812 г. показал, что серная кислота ускоряет гидролиз многих органических веществ, в том числе крахмала. Г. Дэви установил, что порошкообразная платина во много раз ускоряет реакцию присоединения водорода к алкенам.

Термин «катализ» (от греч. *katalysis* — разрушение) ввел в химический лексикон в 1835 г. Й. Берцелиус.

Во второй половине XIX в. химики открывали все новые и новые каталитические реакции, что привело к выделению каталитической химии в самостоятельный раздел химической науки.

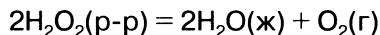
Современную химическую промышленность невозможно представить без использования каталитических процессов. Производство серной и азотной кислот, аммиака и метанола, уксусной кислоты и полимеров, нефтепереработка и производство лекарственных препаратов (около 90% всех химических производств) используют катализаторы.



Катализатором называют вещество, которое в незначительных количествах существенно увеличивает скорость химической реакции, не изменяя после ее окончания своего химического состава.

Изменение скорости реакции с использованием катализаторов называют **катализом**.

Если катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами, его называют *гомогенным*. Очевидно, что твердых гомогенных катализаторов не существует, они всегда *гетерогенны*. В этом случае каталитическая реакция протекает на поверхности катализатора. Например, разложение пероксида водорода при обычных условиях протекает довольно медленно:



При добавлении нескольких капель раствора хлорида железа(III) реакция протекает достаточно бурно. Катионы Fe^{3+} в растворе осуществляют гомогенный катализ разложения пероксида. Такой же эффект наблюдают при добавлении к раствору пероксида водорода твердого оксида марганца(IV). В этом случае осуществляется гетерогенный катализ.

В химической технологии применяют еще одну группу интересных веществ — **промоторы**. Они не обладают каталитической активностью, но усиливают действие катализатора. Например, синтез аммиака проводят в присутствии железа, промотированного оксидом калия K_2O . Уберем из системы железо — каталитический эффект исчезнет, а без оксида калия железный катализатор менее активен. Ионы металлов активируют действие многих ферментов. Например, активность амилазы (она расщепляет полимерные цепи крахмала) повышается в присутствии катионов кальция, альдегидоксидаза успешнее окисляет альдегиды до карбоновых кислот при наличии соединений молибдена. С этой точки зрения в жизнедеятельности живых организмов очень важны такие микроэлементы, как цинк, медь, железо, кобальт, марганец.

Одной из важнейших характеристик катализаторов является их срок службы, поскольку в технологическом процессе частицы твердых катализаторов при трении друг о друга измельчаются и уносятся потоком газообразных или жидких продуктов реакции. К тому же на поверхности катализатора адсорбируются различные вещества (смолы, вязкие жидкости), а ведь именно на поверхности гетерогенного катализатора происходит взаимодействие реагентов. Особенно страшны для катализаторов так называемые *каталитические яды*. Это вещества, вступающие в химическое взаимодействие с катализатором с образованием неактивных соединений. Сильными каталитическими ядами являются соединения серы, мышьяка, ртути. Чтобы избежать отравления катализаторов и продлить срок их службы, исходные вещества тщательно очищают. Например, перед процессом крекинга из нефтепродуктов удаляют соединения серы.

Существуют ли катализаторы, которые замедляют химические реакции? Да, их называют *отрицательными катализаторами* или **ингибиторами**. Они способствуют удалению из реакционной смеси активных частиц, вступая с ними во взаимодействие, тем самым замедляя нежелательную реакцию или даже сводя ее скорость к нулю. Например, разложение пероксида водорода в растворе, используемом в медицине, ингибируют с помощью глицерина.

Ингибиторы содержатся и в живых организмах. Они подавляют в клетках различные вредные реакции окисления, которые могут инициироваться, например, радиоактивным излучением.

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Каким же образом катализатору удастся «расшевелить» вялотекущую реакцию?

Относительно механизма каталитического действия существуют две точки зрения. Процесс может быть *ступенчатым* или *слитным*. Вероятно, в каждом конкретном случае реализуется тот или другой путь либо, как это часто бывает, наблюдается сочетание обоих механизмов.

Окисление оксида серы(IV) до оксида серы(VI) при нитрозном способе производства серной кислоты проводили с использованием гомогенного газообразного катализатора — оксида азота(II). Данный ката-

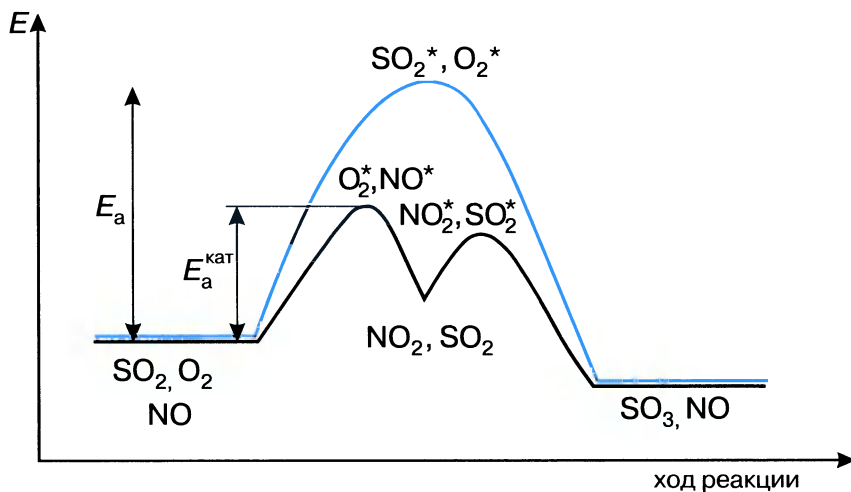


Рис. 32. Энергетическая диаграмма окисления оксида серы(IV) до оксида серы(VI) без катализатора и в присутствии оксида азота(II)

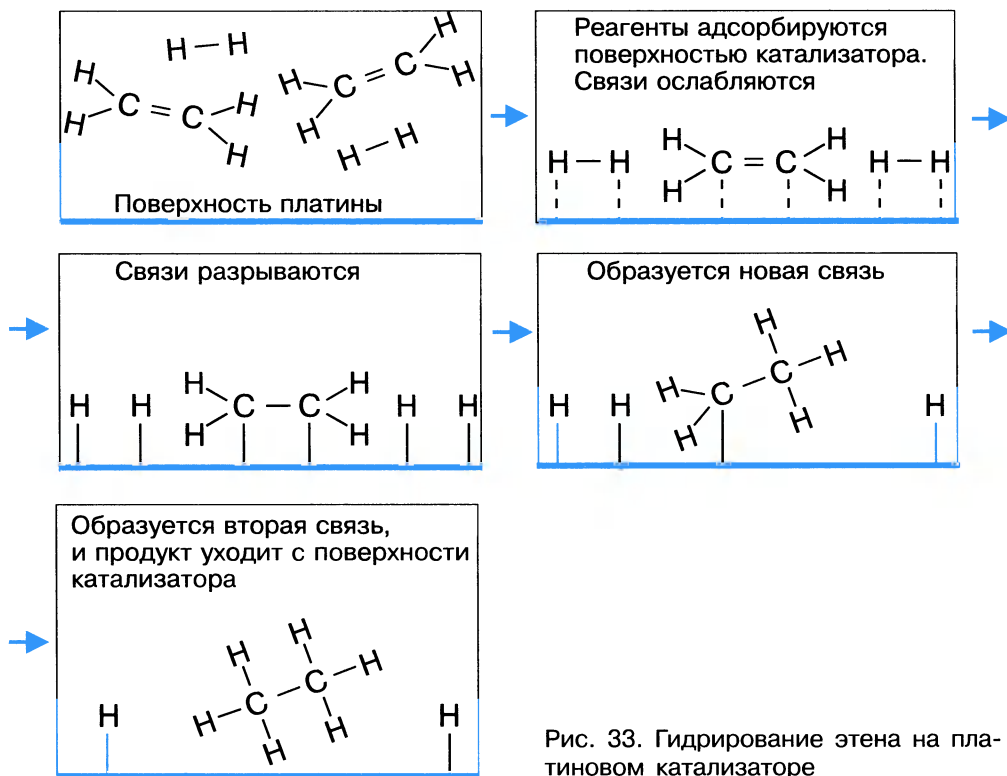
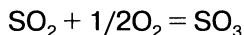


Рис. 33. Гидрирование этена на платиновом катализаторе

лизатор легко реагирует с кислородом, образуя достаточно сильный окислитель — оксид азота(IV), который взаимодействует с SO_2 . Образуется продукт реакции. При этом оксид азота(IV) вновь превращается в оксид азота(II), каталитический цикл замыкается, молекула NO готова к следующему витку превращений:



В итоге:



Как же выглядит каталитическая реакция на энергетической диаграмме (рис. 32)?

Из рисунка видно, что при использовании катализатора изменяется не только реакционный путь, но и величина энергии активации.

Ступенчатый механизм действия катализатора предполагает образование реально существующих промежуточных продуктов, которые можно выделить в индивидуальном состоянии и которые позволяют изучить реакцию по отдельным стадиям ее протекания.

Слитный механизм каталитического действия заключается в том, что переход от исходных веществ к продуктам происходит постепенно через образование активированных комплексов с участием катализатора, которые невозможно выделить в свободном состоянии, но иногда можно зафиксировать с помощью физических методов исследования.

На поверхности платины гидрирование алкенов протекает практически при комнатной температуре (рис. 33). При адсорбции плоской молекулы этилена π -связь в ней разрыхляется, ослабевает, становится более активной и доступной для атаки молекулами водорода, связи в которых также нарушены за счет координации с атомами металла.

Сущность действия катализатора при слитном механизме процесса также заключается в понижении энергии активации. Насколько существенно влияет понижение энергии активации на скорость реакции? Разобраться в этом нам поможет уравнение Аррениуса.

Выражения для константы скорости некаталитического и каталитического процессов запишем так:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad k_{\text{кат}} = A \cdot e^{-\frac{E_a^{\text{кат}}}{RT}}$$

Разделим второе равенство на первое:

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a^{\text{кат}}}{RT}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}} = e^{\frac{E_a - E_a^{\text{кат}}}{RT}}$$

Допустим, катализатор понижает энергию активации реакции на 40 кДж/моль при температуре 400 К. Вычислим, во сколько раз увеличится константа скорости каталитической реакции:

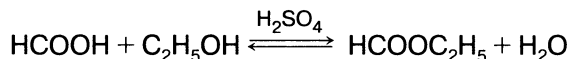
$$\frac{k_{\text{кат}}}{k} = e^{\frac{E_a - E_a^{\text{кат}}}{RT}} = e^{\frac{40\,000}{8,314 \cdot 400}} = 167\,360.$$

Скорость реакции возрастает в сотни тысяч раз!

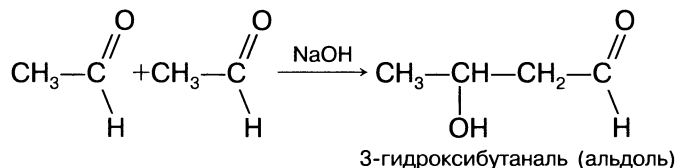
Как видите, понизить энергию активации на несколько десятков килоджоулей на моль для катализатора не проблема. Особенно высокой активностью отличаются ферменты.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ КАТАЛИЗА

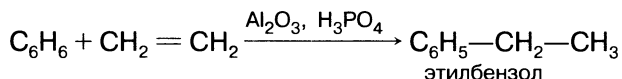
1. Наиболее часто при проведении химических реакций в качестве катализаторов используют кислоты и основания. Естественно, такой тип катализа называют **кисотно-основным**. В гомогенном катализе катализаторами служат сильные неорганические кислоты, например в хорошо вам знакомой реакции этерификации:



Альдольная конденсация альдегидов, которую вы изучали в курсе органической химии, протекает в присутствии щелочей, катализирующих данную реакцию:



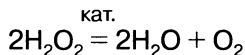
В качестве гетерогенных кислотно-основных катализаторов могут выступать соединения, не имеющие на первый взгляд ничего общего ни с кислотами, ни с основаниями, например оксид алюминия или алюмосиликаты. Однако благодаря наличию у атома алюминия вакантной электронной орбитали эти вещества относят к специфическому типу кислот — так называемым кислотам Льюиса. Примером гетерогенного кислотно-основного катализа может служить реакция алкилирования ароматических углеводородов алкенами:



Сущность кислотно-основного катализа сводится к активированию молекулы субстрата или реагента, облегчающему взаимодействие реакционных центров молекул.

2. **Окислительно-восстановительный** катализ. В любой окислительно-восстановительной реакции происходит передача электрона от частицы-восстановителя к частице-окислителю. Если этот процесс сопряжен с термодинамическими трудностями, можно найти «посредника», снижающего энергетический барьер (энергию активации) реакции. Он-то и будет являться катализатором. Естественно, принимая и отдавая электроны, катализатор сам проходит стадии восстановления-окис-

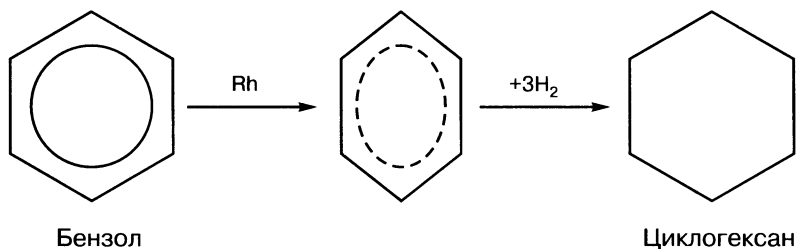
ления. Отсюда понятно, что окислительно-восстановительными катализаторами могут служить частицы, содержащие, например, атомы *d*-элементов: Cu^+ и Cu^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} , MnO_4^- и MnO_2 и др. Ярким примером окислительно-восстановительного катализа может служить разложение пероксида водорода, катализируемое всеми указанными частицами:



3. Примеры **металлокомплексного** катализа вам также знакомы. Это и известная реакция Кучерова, которого по праву можно назвать первооткрывателем такого типа катализаторов, и катализаторы Циглера — Натта, совершившие революцию в синтезе полимеров.

Сущность металлокомплексного катализа заключается в том, что молекулы субстрата или реагента в качестве лиганда входят во внутрикомплексную сферу, при этом, естественно, изменяется распределение электронной плотности в ней, искажается форма молекулы, она становится более доступной для атаки другой частицей, чаще всего входящей в ту же самую координационную сферу комплекса.

4. Значительной каталической активностью обладают многие **металлы**, главным образом *d*-элементы. Атомы металла, находящиеся в поверхностном слое, а особенно расположенные на дефектах поверхности: ребрах, вершинах, трещинах, — обладают не задействованными в перекрывании орбиталями. Эти орбитали могут участвовать в образовании донорно-акцепторных связей с молекулами адсорбированного на поверхности металла вещества. При этом некогда прочные связи в исходном веществе «разрыхляются», ослабевают и становятся более доступными для атаки реагентом. Например, молекула бензола с длиной связи $\text{C}—\text{C}$ 0,140 нм при адсорбции на поверхности родиевого катализатора «растягивается», изменяет свою геометрию: две противоположные связи удлиняются до 0,163 нм, остальные — до 0,145 нм. Естественно, энергия связи при этом резко уменьшается и гидрирование бензола до циклогексана протекает в мягких условиях:



5. Еще одну очень важную группу катализаторов вы можете назвать сами: это **ферменты** — природные вещества белковой природы. Как вам хорошо известно, биокатализаторы значительно превосходят неорганические по активности и селективности, однако эффективны только в узком интервале температур и pH среды.



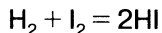
1. Приведите по три примера промышленных синтезов органических и неорганических веществ, в которых используются катализаторы. Назовите эти катализаторы.
2. Для увеличения площади поверхности никелевого катализатора используют такой прием. Получают сплав никеля с алюминием, измельчают его и обрабатывают горячим раствором щелочи. Частицы алюминия растворяются, оставляя каркас из атомов никеля. Такой катализатор называют никелем Ренея. Поверхность никеля Ренея настолько велика, что на воздухе он самовоспламеняется. Напишите уравнения реакций взаимодействия алюминия со щелочью, окисления никеля и гидрирования бутена-1 на никелевом катализаторе.
3. В качестве катализатора бромирования ароматических углеводородов используют бромид алюминия. Каков механизм действия данного катализатора? Какую из реакционных частиц — субстрат или реагент — он активирует?
4. Энергия активации гидролиза сахарозы при 37 °С в присутствии соляной кислоты составляет 107,1 кДж/моль, а в присутствии фермента сахарозы — 36,5 кДж/моль. Во сколько раз быстрее протекает ферментативная реакция?
5. Энергия активации дегидратации пропанола-2 на медном катализаторе составляет 25,1 кДж/моль, а с использованием в качестве катализатора никеля — 73,2 кДж/моль. Какой из катализаторов более активен? Напишите уравнение реакции.
6. Приведите энергетическую диаграмму реакции гидратации ацетилена в отсутствие катализатора и в присутствии солей ртути(II), если известно, что реакция экзотермическая.

§ 19. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие

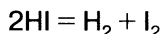
ОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Давайте еще раз рассмотрим реакцию водорода с парами иода: она послужит нам моделью обратимой химической реакции.

Итак, водород реагирует с иодом с образованием иодоводорода:



Если в тех же условиях наполнить реакционный сосуд газообразным иодоводородом, с течением времени можно заметить появление фиолетовой окраски — это цвет паров иода, образовавшегося в результате реакции разложения:



Что общего между двумя этими реакциями? Они являются «зеркальным отражением» друг друга.

! Химические реакции, способные в одинаковых условиях протекать в двух взаимно противоположных направлениях, называют **обратимыми**.

Вы знаете, что обратимые реакции принято обозначать стрелками обратимости:



Понятие обратимости применимо не только к химическим реакциям. Процессы испарения и конденсации жидкостей, кристаллизации и плавления веществ, электролитической диссоциации, выпадения осадков и их растворения являются обратимыми.

Как же термодинамика объясняет возможность протекания обратимых процессов?

Вы знаете, что условием самопроизвольного течения процесса в закрытой системе (при постоянных давлении и температуре) является уменьшение изобарно-изотермического потенциала ΔG . Для необратимой реакции (рис. 34) такое понижение сопровождается реакцией до самого конца вплоть до полного превращения исходных веществ в продукты, и обратный процесс термодинамически запрещен, поскольку будет сопровождаться увеличением энергии Гиббса. Для обратимой реакции функция G проходит через минимум (рис. 34). Значит, и прямая, и обратная реакции термодинамически возможны, так как до дна «энергетической ямки» сопровождаются понижением энергии Гиббса.

Образно представить протекание обратимой и необратимой реакций можно с помощью той же диаграммы. Вообразите, что это вовсе не графики функции, а наклонные поверхности, по которым вы катаете шарик — химическую реакцию. Из положения 1 шарик скатится необратимо к продуктам реакции, и его самопроизвольное движение в обратном направлении невозможно. Из положения 2 обратимого процесса шарик, поколебавшись, скатится в «ямку» минимума энергии и не станет забираться к продуктам реакции. Очевидно, что такое устойчивое состояние шарика достижимо не только из положения 2, но и из положения 3, причем процесс также идет самопроизвольно.

Что это за состояние, характеризующее систему «на полпути» от одних веществ к другим? Такое состояние называют химическим равновесием.



Рис. 34. Изменение энергии Гиббса в необратимой и обратимой реакциях

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Вернемся к обратимой реакции водорода с парами иода. В соответствии с законом действующих масс кинетическое уравнение прямой реакции имеет вид

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$$

С течением времени скорость прямой реакции уменьшается, так как исходные вещества расходуются. В то же время с накоплением в системе иодоводорода увеличивается скорость реакции его разложения (рис. 35):

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot c^2(\text{HI})$$

В любой обратимой реакции рано или поздно наступит такой момент, когда скорости прямого и обратного процессов становятся равными (рис. 35, б).

! Такое состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, называют **химическим равновесием**.

Это особое состояние системы характеризуется тем, что концентрации исходных веществ и продуктов реакции перестают изменяться, при данной температуре остаются постоянными. Нет, ни прямая, ни обратная реакции не прекращаются, но протекают они с равными скоростями, т. е. то количество вещества (скажем, иодоводорода), которое образуется в единицу времени по прямой реакции, распадается за то же время по обратной реакции. Ситуация аналогична положению белки в колесе: колесо крутится — белка бежит, но ее положение относительно клетки не изменяется.

Концентрации веществ в состоянии равновесия принято называть *равновесными* и обозначать по-особому: формулой вещества в квадратных скобках.

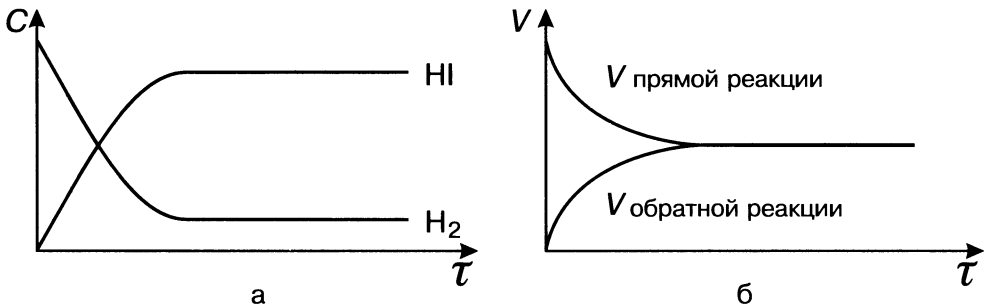
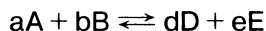


Рис. 35. Изменение концентраций веществ (а) и скоростей (б) прямой и обратной реакций в системе $\text{H}_2 + 2\text{I} \rightleftharpoons 2\text{HI}$ с течением времени

Состояние химического равновесия характеризуется особой величиной — *константой равновесия*. Для нашего примера константа равновесия имеет вид

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

В общем виде для обратимой химической реакции или физико-химического процесса



справедливо выражение

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{D}]^d [\text{E}]^e}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

! Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ при постоянной температуре есть величина постоянная, называемая **константой равновесия**. При этом концентрации веществ возводят в степени, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Величина константы равновесия характеризует полноту протекания обратимой реакции. Если $K_{\text{равн}} \ll 1$, числитель в выражении константы намного меньше знаменателя, прямая реакция практически не протекает, равновесие *смещено влево*. Если для какого-либо обратимого процесса $K_{\text{равн}} \gg 1$, исходных реагентов в равновесной системе практически не остается, равновесие *смещено вправо*.

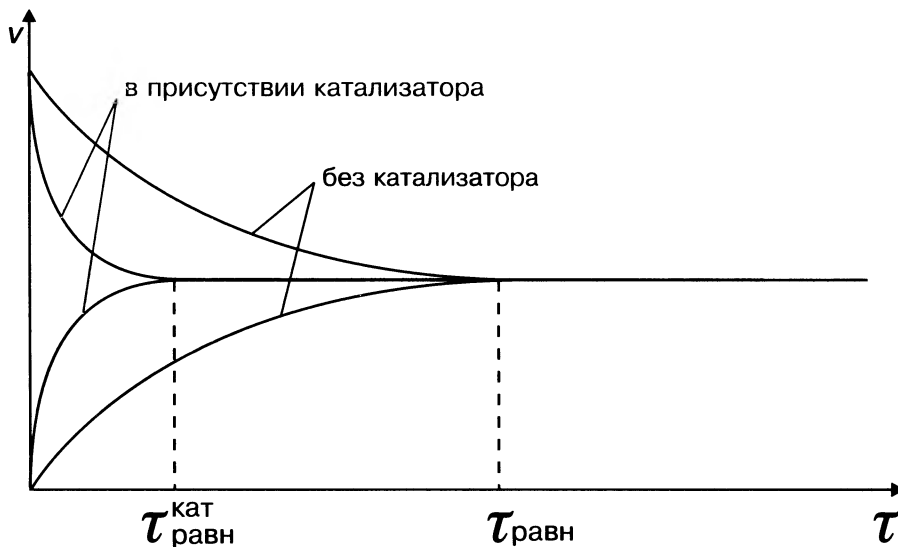
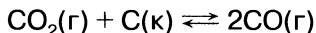


Рис. 36. Влияние катализатора на время достижения равновесия в обратимой реакции

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе.

Например, для реакции



константа равновесия равна:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

Величина константы равновесия определяется природой реагирующих веществ и зависит от температуры.

Использование катализатора не изменяет константы равновесия, поскольку он, как вы знаете, в равной мере снижает энергию активации как прямой, так и обратной реакции. Для чего же в таком случае в промышленности во всех обратимых процессах используют катализаторы? Роль катализатора в данном случае заключается в сокращении времени достижения равновесия в системе (рис. 36).

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

В соответствии с физическим смыслом константа равновесия равна отношению констант скоростей прямого и обратного процессов. Константы скорости от концентрации не зависят. Следовательно, не должна зависеть от концентрации и константа равновесия. (Не потому ли эта величина и называется константой?) Но если мы посмотрим на выражение константы равновесия, то в его правой части увидим как раз отношение концентраций. Если увеличить концентрацию исходных веществ, уменьшится ли константа равновесия? Получается какая-то неразбериха.

Никакого противоречия здесь нет. В выражение константы входят равновесные концентрации веществ. Увеличив (или уменьшив) концентрацию одного из участников реакции, мы нарушим состояние равновесия. Вспомним наш шарик на энергетической поверхности: мы его сместили из минимума свободной энергии. После окончания воздействия система вновь вернется в состояние равновесия, однако равновесные концентрации веществ будут уже другими. Подставив их в выражение константы равновесия, мы получим ее прежнее значение.

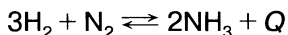
Таким образом, состояние равновесия сохраняется сколь угодно долго при неизменных внешних условиях. Как только эти условия изменяются, система переходит из одного состояния равновесия в другое. Такой переход называют **смещением** или **сдвигом равновесия**, а само состояние равновесия характеризуется как *подвижное (динамическое)*.

Направление смещения химического равновесия определяется правилом, сформулированным в 1884 г. французским физикохимиком А. Ле Шателье — **принципом Ле Шателье**.

! Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать внешнее воздействие (изменить давление, концентрацию веществ или температуру), то равновесие сместится в сторону преимущественного протекания того процесса, который ослабляет произведенное воздействие.

Принцип Ле Шателье — это принцип «вредности», принцип «наоборот». В этом легко убедиться, рассмотрев, какие же воздействия на систему могут привести к смещению химического равновесия. Один из способов нам уже знаком.

Изменение концентрации веществ. В качестве модели рассмотрим состояние равновесия в системе водород—азот—аммиак:



Добавление в реакционную смесь исходных веществ (азота или водорода) приводит к увеличению скорости прямой реакции, следовательно, равновесие смещается вправо, в сторону конечного продукта. В этом же направлении можно сместить равновесие, удаляя из системы аммиак. Напротив, при увеличении концентрации аммиака равновесная система «ослабляет произведенное воздействие»: равновесие смещается влево, добавленный аммиак разлагается. При этом константа равновесия, как вы знаете, не изменяется.

Можно сформулировать правило, с помощью которого легко определять направление смещения равновесия при изменении концентраций веществ. *Увеличение концентрации вещества ускоряет ту реакцию, в которой данное вещество является исходным; уменьшение концентрации вещества смещает равновесие в сторону его дополнительного образования.*

Изменение давления оказывает влияние на положение равновесия только в тех системах, где присутствует хотя бы одно газообразное вещество.

Мы уже говорили о том, что увеличение давления приводит к увеличению концентрации газа. Если в реакции синтеза аммиака в состоянии равновесия увеличить давление в два раза, концентрации всех газов также удвоятся, состояние равновесия нарушится. При этом скорость прямой реакции увеличится в 16 раз:

$$v'_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot (2c(\text{H}_2))^3 \cdot (2c(\text{N}_2)) = 16k_{\text{пр}}c^3(\text{H}_2) \cdot c(\text{N}_2) = 16v_{\text{пр}},$$

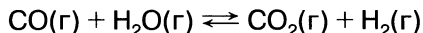
а скорость обратного процесса — только в четыре раза:

$$v'_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot (2c(\text{NH}_3))^2 = 4k_{\text{обр}}c^2(\text{NH}_3) = 4v_{\text{обр}}.$$

Некоторое время до установления нового состояния равновесия прямая реакция будет протекать с большей скоростью, чем обратная, это приведет к накоплению аммиака в системе, т. е. равновесие сместится вправо. На первый взгляд наши рассуждения могут показаться достаточно сложными. Тогда воспользуйтесь аналогичным частным правилом: *увеличение давления смещает равновесие в направлении про-*

цесса, уменьшающего давление в системе, т. е. туда, где образуется меньшее число молей газообразных веществ. В уравнении реакции синтеза аммиака суммарный объем газов в левой части в два раза больше, чем в правой (4 моль и 2 моль соответственно). При повышении давления равновесие смещается вправо, объем газов при этом уменьшается, следовательно, немного уменьшается и давление в системе. Для смещения равновесия в сторону большего суммарного объема газов давление следует уменьшить.

Каким же образом изменение давления влияет на равновесие в реакциях, в которых сумма объемов газов в обеих частях уравнения одинакова? Например:



В подобных реакциях изменение давления не влияет на положение равновесия.

Изменение температуры. Если прямая реакция протекает с выделением энергии, то обратная будет являться эндотермической.

При повышении температуры, как вы знаете, скорости всех реакций (как экзо-, так и эндотермических) увеличиваются. Причем повышение температуры в равновесной системе в большей степени увеличивает скорость той реакции, которая имеет большую энергию активации, т. е. эндотермической.

В нашей модельной системе повышение температуры смещает равновесие в сторону исходных веществ (азота и водорода), т. е. влево.

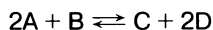
Почему же в промышленности синтез аммиака ведут не при охлаждении, а при нагревании газообразных реагентов? В ущерб содержанию аммиака в равновесной смеси повышение температуры значительно и сокращает время достижения равновесия, что в конечном итоге оказывает решающее влияние на возможность осуществления процесса в промышленности.

Суммируя наши рассуждения о влиянии температуры на химическое равновесие, можно сделать вывод: *увеличение температуры смещает равновесие в сторону преимущественного протекания эндотермической реакции.*

Принцип Ле Шателье применим не только к химическим реакциям, но и ко многим другим процессам: фазовым переходам, электролитической диссоциации, адсорбции и др. При производстве важнейших химических продуктов принцип Ле Шателье и расчеты, вытекающие из закона действующих масс, дают возможность находить такие условия для проведения химического процесса, которые обеспечивают максимальный выход требуемого вещества.



1. В обратимой химической реакции

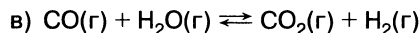
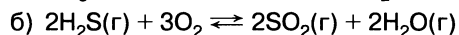


исходная концентрация вещества А равна 4 моль/л, равновесная концентрация этого же вещества — 1,6 моль/л. Рассчитайте равновесные концентрации веществ С и D.

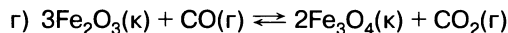
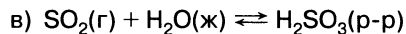
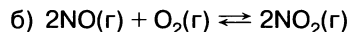
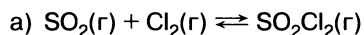
2. В каких единицах принято выражать концентрации веществ при определении константы равновесия? Выразите в этих единицах концентрацию: а) оксида углерода(IV) массой 101,2 г, находящегося в сосуде объемом 4,6 л; б) гидроксида натрия массой 8,0 г в растворе объемом 200 мл.

3. В состоянии равновесия концентрации уксусной кислоты, этилового спирта и этилацетата равны соответственно 0,12, 0,18 и 0,22 моль/л. Рассчитайте начальные концентрации кислоты и спирта в реакции этерификации.

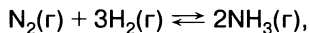
4. Напишите выражения констант химического равновесия для обратимых реакций, протекающих по уравнениям:



5. Укажите реакцию, в которой изменение давления не влияет на положение равновесия.

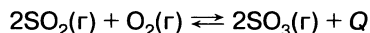


6. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций в равновесной системе



если давление увеличить в пять раз?

7. Укажите все возможные способы смещения равновесия в системе



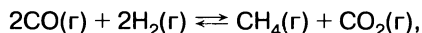
в сторону образования оксида серы(VI).

8. В какую сторону сместится химическое равновесие в системе



при увеличении температуры, если температурные коэффициенты прямой и обратной реакций равны соответственно 2,2 и 3,1?

9. В каком направлении сместится химическое равновесие в системе



если концентрации всех веществ уменьшить в два раза?

10. Исходные концентрации паров иода и водорода при 400 °С равны соответственно 0,5 и 2 моль/л. Определите концентрации веществ в системе в состоянии равновесия, если константа равновесия при данной температуре равна 30.

§ 20. Электролитическая диссоциация

ЭЛЕКТРОЛИТЫ И НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ

Одним из признаков классификации веществ может служить их растворимость в том или ином растворителе, чаще всего в воде. Вы, наверное, слышали утверждение, что абсолютно нерастворимых в воде веществ не существует. Даже при погружении золотого кольца в стакан с водой некоторое количество атомов металла оказывается в растворе. Верно и то, что зафиксировать такую ничтожно малую растворимость практически невозможно. Дождевая вода растворяет ничтожно малое количество оксида кремния горных пород и переносит его в море, хотя песок на берегу кажется абсолютно нерастворимым в воде.

Вместе с тем существует множество веществ, растворимость которых в воде достаточно высока. Процесс их растворения при постоянной температуре и давлении протекает самопроизвольно; это означает, что он сопровождается понижением свободной энергии системы. Растворение веществ может сопровождаться как выделением, так и поглощением теплоты, но всегда приводит к увеличению энтропии, более хаотичному распределению частиц, чем в индивидуальных растворителе и растворенном веществе.

Что же происходит с веществом при его переходе в раствор? Вам известно, что истинные растворы бывают молекулярными, ионно-молекулярными и ионными. Если под действием растворителя вещество переходит в раствор в виде молекул, т. е. сохраняет молекулярную структуру, то в растворе присутствуют частицы растворителя и молекулы растворенного вещества. Такие вещества называют **неэлектролитами**. Согласно химической теории растворов Д. И. Менделеева каждая молекула неэлектролита окружена молекулами растворителя — так называемой *сольватной оболочкой* (в случае воды оболочку называют *гидратной*). К неэлектролитам относят многие органические вещества: формальдегид, мочевины, сахарозу. Процесс сольватации экзотермичен, выделяющаяся энергия расходуется на преодоление сил межмолекулярного притяжения растворенного вещества.

Разбавленные растворы неэлектролитов подчиняются строгим закономерностям, обнаруженным еще в XIX в. Например, они замерзают при более низкой температуре, а кипят при более высокой, чем чистый растворитель. Причем отклонение температуры кипения или кристаллизации прямо пропорционально концентрации неэлектролита, т. е. числу частиц в единице объема раствора.

Примерно в то же время было установлено, что растворы некоторых веществ проводят электрический ток. М. Фарадей назвал такие вещества **электролитами**. Следовательно, в растворах электролитов имеются заряженные частицы, участвующие в переносе электрического заряда от одного электрода к другому. Откуда же они берутся?

Растворы электролитов также характеризуются понижением температуры кристаллизации и повышением температуры кипения по сравнению с чистым растворителем, причем Δt в этом случае пре-

вышает расчетные значения. Они ведут себя так, будто число частиц в единице объема раствора электролита больше, чем в единице объема раствора неэлектролита той же концентрации.

Анализируя данные факты, изучая зависимость электропроводности растворов электролитов от концентрации вещества, известный вам шведский химик С. Аррениус в 1887 г. предположил, что вещества-электролиты в водном растворе дробятся не до молекул, а до более мелких частиц — ионов. Аналогичный процесс протекает при переходе многих электролитов в жидкое состояние. Так появилась знаменитая **теория электролитической диссоциации**.

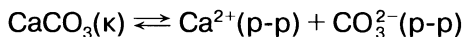
! Процесс распада вещества на ионы при его растворении или расплавлении называют **электролитической диссоциацией**.

Представления о диссоциации электролитов получили развитие в работах русских химиков И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского. Они применили к объяснению процесса электролитической диссоциации химическую теорию растворов Д. И. Менделеева. Процесс электролитической диссоциации эндотермичен, однако затраты энергии на преодоление электростатического притяжения ионов частично или полностью компенсируются экзотермической гидратацией ионов электролита.

Свойства гидратированных и негидратированных ионов различаются. Вы, очевидно, видели синие кристаллы медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Такую окраску твердой соли, равно как и растворам солей меди, придают гидратированные ионы $\text{Cu}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Негидратированные ионы меди (например, в кристаллах безводного сульфата меди(II) CuSO_4) бесцветны.

Вещества-электролиты «предрасположены» к электролитической диссоциации: они содержат ковалентные полярные или ионные связи. Подобное смещение электронной плотности от одного атома к другому облегчает гидратацию частиц, повышает экзотермичность этого процесса.

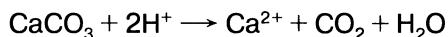
Особую группу соединений составляют малорастворимые электролиты. Попробуйте размешать в воде измельченный мел. Получится грубодисперсная система — взвесь. Вскоре частицы карбоната кальция осядут (седиментируют), мутная жидкость станет прозрачной. Мы говорим, что эта соль нерастворима в воде. Возьмите каплю жидкости над осадком, нанесите на часовое стекло и испарите. На стекле останется белый налет — то незначительное количество карбоната кальция, которое все-таки переходит в раствор (растворимость CaCO_3 составляет 6,5 мг в 100 г воды). Если измерить электропроводность насыщенного раствора карбоната кальция, то она в тысячи раз превышает электропроводность дистиллированной воды. Вывод очевиден: в системе твердый карбонат кальция — насыщенный раствор существует равновесие:



То небольшое количество карбоната кальция, которое растворилось в воде, полностью продиссоциировало. Вещества, малорастворимые в

воде, но растворившаяся часть которых полностью распадается на ионы, называют *малорастворимыми электролитами*. Называть такие соединения слабыми электролитами не совсем корректно. К ним относят практически все малорастворимые соли и гидроксиды металлов.

Понятно, что концентрации ионов в насыщенных растворах малорастворимых электролитов ничтожно малы, поэтому в ионных уравнениях реакций их формулы следует писать слитно, не разбивая их на ионы:



СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. СТЕПЕНЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

Для количественной оценки способности электролита распадаться на ионы С. Аррениус ввел понятие степени электролитической диссоциации.

! **Степенью электролитической диссоциации (α)** называют отношение числа молей электролита, распавшегося на ионы, к общему числу молей электролита в растворе:

$$\alpha = \frac{\nu(\text{электролита продиссоциировавшего})}{\nu(\text{всего электролита в растворе})} \cdot 100\%$$

Степень диссоциации выражают в долях единицы или процентах. Физический смысл этой величины заключается в том, что она показывает долю электролита, распавшегося на ионы. Степень диссоциации является безразмерной величиной и может принимать значения от нуля до единицы (или 100%).

Для веществ молекулярного строения (например, органических или неорганических кислот) степень диссоциации можно выразить через число молекул электролита:

$$\alpha = \frac{N(\text{число молекул электролита, распавшихся на ионы})}{N(\text{общее число молекул электролита в растворе})} \cdot 100\%$$

В зависимости от величины степени диссоциации все электролиты делят на сильные и слабые.

Сильные электролиты — это соединения, которые в водных растворах практически полностью диссоциируют на ионы. У таких электролитов степень диссоциации стремится к единице. Сильными электролитами являются почти все соли (в том числе и соли органических кислот), некоторые неорганические кислоты (HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , HMnO_4 , H_2SO_4), щелочи (LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2).

Слабые электролиты, напротив, очень «неохотно» распадаются на ионы, их степень диссоциации значительно меньше единицы. К слабым электролитам относят органические кислоты (HCOOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), многие неорганические кислоты (H_2S , H_2CO_3 , HNO_2 , HCN , H_3BO_3 , HClO , HClO_2), гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, воду.

Современная классификация электролитов несколько изменилась, но понятие сильных и слабых электролитов сохранилось.

Степень электролитической диссоциации зависит от ряда факторов.

В первую очередь способность вещества к диссоциации определяет *природа электролита*. Немаловажное значение имеет и *природа растворителя*, причем, чем он полярнее, тем выше степень диссоциации растворенного вещества. Например, в 0,1 М водном растворе степень диссоциации уксусной кислоты равна примерно 1,3%, а при такой же концентрации CH_3COOH в этиловом спирте ее диссоциация уменьшается до 0,35%. Поскольку степень диссоциации слабого электролита меньше 100%, непродиссоциировавшие молекулы в растворе находятся в равновесии с гидратированными ионами. Этот факт должен натолкнуть нас на мысль, что электролитическая диссоциация — процесс обратимый. Ионы в водном растворе при столкновении могут преодолеть помехи со стороны гидратных оболочек и вновь образовать молекулу исходного электролита:



Степень диссоциации электролита зависит от *температуры*. Поскольку электролитическая диссоциация — процесс эндотермический, в соответствии с принципом Ле Шателье повышение температуры способствует смещению равновесия вправо, т. е. степень диссоциации при нагревании увеличивается. По принципу Ле Шателье нетрудно также определить, как на степень диссоциации будет влиять добавление в раствор электролитов, содержащих те же ионы (H^+ или CH_3COO^-), например соляной кислоты или ацетата натрия. Увеличение концентрации так называемых *одноименных ионов* уменьшает степень диссоциации, смещает равновесие влево.

Степень диссоциации зависит от *концентрации электролита* в растворе. Разбавление раствора всегда усиливает диссоциацию вещества. Объяснить этот эффект можно с использованием основного закона кинетики. При разбавлении раствора уксусной кислоты, скажем, в два раза скорость диссоциации также уменьшается наполовину, а скорость ассоциации ионов, т. е. обратного процесса, понижается в четыре раза:

$$v_{\text{дисс}} = k \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{2}, \quad v_{\text{асс}} = k \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{2} \cdot \frac{c(\text{H}^+)}{2}$$

Характеризовать силу электролита величиной степени диссоциации не очень удобно, поскольку она зависит от концентрации вещества в растворе. Судите сами. Вы знаете, что уксусная кислота — слабый электролит. Мы привели значение степени диссоциации кислоты в растворе с концентрацией 0,1 моль/л: $\alpha = 1,3\%$. Как изменится величина α , если разбавить раствор в 10 раз? Степень диссоциации увеличится. В тысячу раз? Диссоциация усилится. Так мы можем довести степень диссоциации уксусной кислоты до величины, характерной для... сильных электролитов! Чтобы избежать такой неопределенности, сравнительную способность электролитов к диссоциации оценивают с помощью другой физической величины — константы диссоциации.

КОНСТАНТА ДИССОЦИИ

Состояние равновесия любого обратимого процесса, в том числе электролитической диссоциации, можно охарактеризовать с помощью константы равновесия, которую в данном случае называют **константой диссоциации** слабого электролита. Для приведенного выше уравнения диссоциации уксусной кислоты константа диссоциации имеет вид

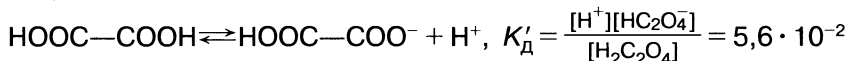
$$K_d = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Чем меньше величина степени диссоциации электролита, тем труднее он распадается на ионы и, следовательно, тем он слабее. Относительную силу электролитов удобно сравнивать по величине константы диссоциации, поскольку она не зависит от концентрации, а определяется только природой веществ и температурой. Константы диссоциации слабых электролитов при температуре 25 °С приводятся в справочниках.

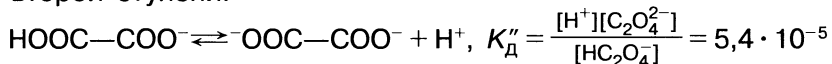
Но почему только слабых электролитов? Считают, что в разбавленных водных растворах сильных электролитов их степень диссоциации равна 100%, т. е. концентрация непродиссоциировавших молекул равна нулю. В этом случае выражение константы диссоциации теряет математический смысл, поскольку знаменатель быть равным нулю не может.

Как вы знаете, многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. К каждой из ступеней применим закон действующих масс, т. е. справедливы выражения для ступенчатых констант диссоциации. В качестве примера рассмотрим диссоциацию щавелевой кислоты.

По первой ступени:

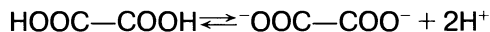


По второй ступени:



Обратите внимание, что константа диссоциации по первой ступени выше, чем по второй. Это справедливо для любого процесса ступенчатой диссоциации. В данном случае отрыв катиона водорода от нейтральной молекулы требует меньших затрат энергии, чем от отрицательно заряженного иона.

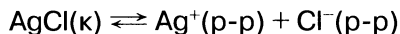
Суммарное уравнение диссоциации щавелевой кислоты можно записать так:



Математически нетрудно доказать, что общая константа диссоциации будет равна произведению констант диссоциации кислоты по каждой ступени:

$$K_d = K'_d K''_d = \frac{[H^+]^2 [C_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4]} = 3,02 \cdot 10^{-6}$$

Как мы уже выяснили, в системах, представляющих собой малорастворимый электролит в собственном насыщенном растворе, также устанавливается динамическое равновесие:



Можно ли охарактеризовать данное равновесие соответствующей константой? Безусловно, и оно будет выражаться следующим уравнением:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Вы знаете, что концентрация кристаллического вещества есть величина постоянная, которую можно перенести в левую часть равенства, объединив с константой равновесия:

$$K_{\text{равн}} \cdot [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{PP}_{\text{AgCl}}$$

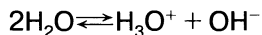
Новую постоянную величину, равную произведению равновесных концентраций ионов малорастворимого электролита, называют **произведением растворимости (ПР)**.

Произведение растворимости — такая же важная характеристика для малорастворимого электролита, как и константа диссоциации для слабого электролита. ПР также зависит только от природы вещества и температуры и служит количественной характеристикой способности вещества растворяться в воде. Например, произведение растворимости хлорида серебра при 25 °С равно $1,78 \cdot 10^{-8}$, а иодида серебра — $8,3 \cdot 10^{-17}$. Разумеется, иодид серебра значительно хуже растворим в воде, чем хлорид.

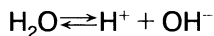
ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Вода — слабый электролит. Примерно одна молекула из 555 миллионов при комнатной температуре распадается на катион водорода и гидроксид-анион. Что собой представляет катион водорода? Это атом водорода, лишившийся своего единственного электрона, т. е. ядро атома водорода. Ядро изотопа ^1H представляет собой один-единственный протон. Получается, что катион водорода — это элементарная частица протон. В водном растворе протон самостоятельно существовать не может, он присоединяется к молекуле воды, образуя катион H_3O^+ , называемый **катионом гидроксония**.

Таким образом, уравнение электролитической диссоциации воды выглядит так:



И все-таки с целью упрощения в химических уравнениях чаще всего пишут символ катиона водорода, подразумевая под ним катион гидроксония:



Для данного обратимого процесса можно написать выражение константы диссоциации:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Концентрация индивидуального жидкого вещества (воды), как и концентрация индивидуального кристаллического вещества, постоянна. Если эту постоянную величину перенести в левую часть равенства, мы получим новую константу, называемую **ионным произведением воды** K_{H_2O} :

$$[H_2O] \cdot K_d = K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Мы получили очень важное соотношение. Оказывается, равновесные концентрации катионов водорода и гидроксид-анионов в водном растворе взаимосвязаны. Если мы добавим в раствор кислоту и тем самым увеличим содержание ионов H^+ , концентрация анионов OH^- уменьшится и произведение $[H^+] \cdot [OH^-]$ не изменится. Установлено, что при $25^\circ C$ ионное произведение воды равно $1,0 \cdot 10^{-14}$.

В чистой воде концентрации катионов водорода и гидроксид-анионов равны между собой и, следовательно, составляют по $1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Такую среду называют *нейтральной*.

Кислотную среду имеет раствор, в котором концентрация катионов водорода превышает 10^{-7} , т. е. больше концентрации гидроксид-анионов:

$$[H^+] > [OH^-], [H^+] > 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Щелочной называют среду, в которой концентрация ионов водорода меньше концентрации гидроксид-ионов:

$$[H^+] < [OH^-], [H^+] < 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Например, раствор с концентрацией ионов водорода $3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л будет кислотным, а с концентрацией $8,7 \cdot 10^{-11}$ — щелочным.

Использовать для количественной характеристики кислотности растворов подобные числа не очень удобно. В 1909 г. датский химик С. Сёренсен предложил для этого другую величину — так называемый водородный показатель рН («р» — начальная буква слова *potenz* — математическая степень, буква «Н» — символ водорода).

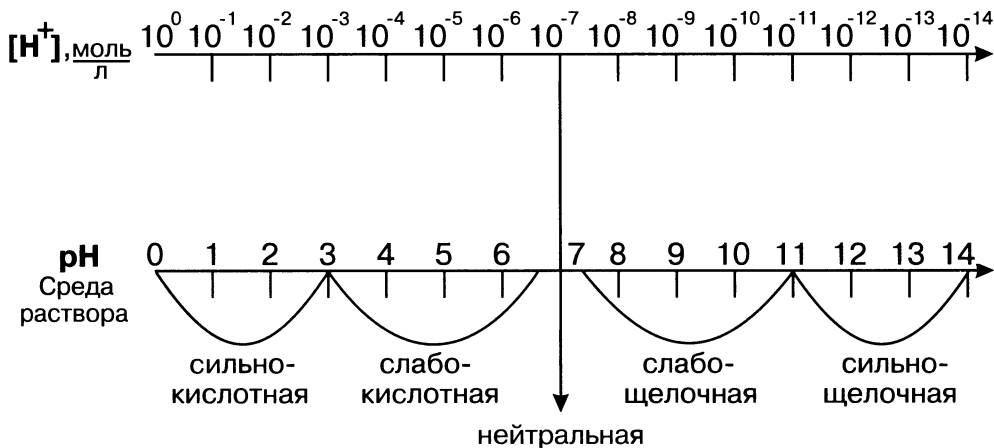
! **Водородным показателем рН** называют отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:

$$pH = -\lg[H^+]$$

Например, если $[H^+] = 10^{-4}$ моль/л, то $pH = 4$, и, следовательно, среда раствора кислотная; если $[H^+] = 10^{-10}$ моль/л, то $pH = 10$, среда раствора щелочная; если $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, то $pH = 7$, среда раствора нейтральная.

Нетрудно заметить, чем больше концентрация ионов водорода, тем меньше рН, т. е. выше кислотность среды, и наоборот.

Зависимость между концентрацией ионов водорода, значением pH и реакцией среды раствора показана на схеме.



Существуют различные методы определения pH растворов. Для точного измерения кислотности растворов используют специальные приборы, называемые pH-метрами. Примерную оценку кислотности водных растворов электролитов можно провести с помощью особых веществ, называемых *индикаторами*. Индикаторы обратимо изменяют свой цвет в зависимости от реакции среды, т. е. pH раствора. Наиболее распространенные индикаторы — лакмус, метиловый оранжевый, фенолфталеин и универсальный.

Различные природные явления и производственные процессы могут происходить только при определенных значениях pH. Так, нормальное развитие разных сельскохозяйственных культур возможно лишь в небольшом интервале значений pH почвенного раствора. Поэтому для снижения кислотности почв применяют известкование (вносят в почву карбонаты кальция и магния), а для снижения щелочности — гипсование (вносят в почву молотый гипс).

Во внутренней среде живых организмов значение pH различно для сред разных органов и систем органов. Так, желудочный сок при нормальной кислотности имеет значение $pH = 1,7$ (сильнокислотная среда), значение pH крови составляет $7,4$ (слабощелочная среда), слезной жидкости — 7 (нейтральная среда), слюны — $6,9$ (очень слабокислотная среда, близкая к нейтральной). Отклонение значения pH от нормы свидетельствует о возможной патологии.

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ


Свойства растворов слабых электролитов обусловлены и молекулами, и ионами, образовавшимися в процессе диссоциации, которые находятся в динамическом равновесии друг с другом. Так, запах уксусной кислоты обусловлен наличием молекул CH_3COOH , а кислый вкус и

изменение окраски индикаторов связаны с наличием в растворе ионов H^+ .

Свойства растворов сильных электролитов определяются свойствами ионов, которые образуются при их диссоциации.

Например, общие свойства кислот, такие, как кислый вкус, изменение окраски индикаторов и др., обусловлены наличием в их растворах катионов водорода H^+ (точнее, ионов гидроксония H_3O^+). Общие свойства щелочей: мылкость на ощупь, изменение окраски индикаторов и др. — связаны с присутствием в их растворах гидроксид-ионов OH^- , а свойства солей — с распадом их в растворах на катионы металла (или аммония) и анионы кислотных остатков.

Как вы знаете, высокая скорость многих химических реакций в растворах электролитов объясняется тем, что они протекают не между молекулами, а между ионами.

 Реакции, протекающие между ионами, называют **ионными реакциями**.

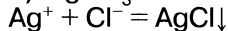
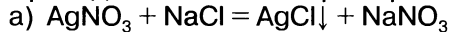
Реакции ионного обмена в водных растворах могут протекать:

- 1) необратимо до конца;
- 2) обратимо, т. е. одновременно в двух противоположных направлениях.

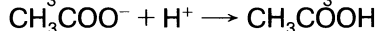
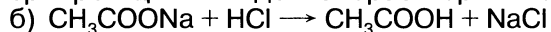
Как вам известно, реакции обмена между сильными электролитами в растворах протекают до конца или практически необратимы, если ионы, соединяясь друг с другом, образуют вещества:

- а) малорастворимые;
- б) малодиссоциирующие (слабые электролиты);
- в) газообразные.

Приведем несколько примеров молекулярных и ионных уравнений:



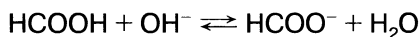
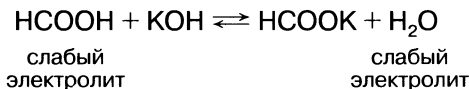
Реакция необратима, потому что один из ее продуктов уходит из сферы реакции в виде малорастворимого вещества.



Реакция протекает до конца, поскольку образуется малодиссоциирующее вещество.

Если среди исходных веществ и среди продуктов реакции имеются слабые электролиты или малорастворимые вещества, то такие реакции являются обратимыми, т. е. до конца не протекают.

В обратимых реакциях равновесие смещается в сторону образования наименее растворимых соединений или наиболее слабых электролитов. Например:



Равновесие смещено в сторону образования более слабого электролита — воды. Однако до конца такая реакция протекать не будет: в растворе останутся недиссоциированные молекулы муравьиной кислоты и гидроксид-ионы.

Реакции ионного обмена невозможны, если исходные вещества — сильные электролиты, которые при обмене ионами не образуют малорастворимых или малодиссоциирующих веществ, а также газов. При сливании таких растворов образуется смесь ионов.



1. В растворе объемом 200 мл содержится 7,10 г сульфата натрия. Найдите молярные концентрации ионов Na^+ и SO_4^{2-} в растворе, считая степень диссоциации соли равной 100%.

2. Как изменится степень диссоциации бромноватистой кислоты HBrO в растворе при: а) добавлении гидроксида натрия; б) добавлении серной кислоты; в) добавлении гипобромита калия KBrO ; г) разбавлении раствора; д) нагревании?

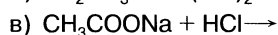
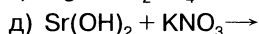
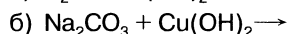
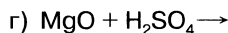
3. Напишите уравнения диссоциации щавелевой кислоты по первой и второй ступеням. Для каждого процесса напишите выражение константы диссоциации.

4. Как диссоциирует на ионы комплексная соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$? Можно ли отнести это вещество к сильным электролитам? Является ли сильным электролитом комплексный анион?

5. В чем различие в диссоциации гидросульфида натрия и гидросульфата натрия?

6. Укажите формулу кислоты с наибольшей константой диссоциации: CH_3COOH , HCOOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$. Объясните свой выбор.

7. Между какими веществами возможны реакции ионного обмена?



Напишите уравнения возможных реакций в молекулярном и ионном виде.

§ 21. Гидролиз

ПОНЯТИЕ ГИДРОЛИЗА

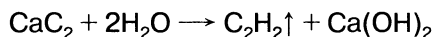
Согласно химической теории растворов частицы растворенного вещества (молекулы или ионы) в воде окружены гидратной оболочкой. В некоторых случаях такой тесный контакт приводит к образованию новых молекул или ионов, т. е. к протеканию химической реакции.



Гидролизом называют реакции обменного разложения веществ водой.

Термин «гидролиз» произошел от греческих слов *hydro* — вода и *lysis* — разложение, распад.

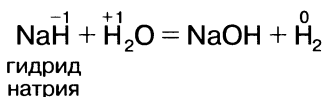
Обменному взаимодействию с водой могут подвергаться также вещества, говорить о растворимости которых в воде не имеет смысла: при наличии влаги они полностью разлагаются. Например, известный вам карбид кальция взаимодействует с водой, при этом образуются ацетилен и гидроксид кальция:



Согласитесь, что по смыслу термин «гидролиз» больше подходит именно к таким реакциям.

Гидролизу могут подвергаться самые разнообразные вещества: неорганические (соли, карбиды, гидриды, фосфиды, нитриды металлов, а также некоторые бинарные соединения неметаллов) и органические (галогеналканы, функциональные производные карбоновых кислот, олиго- и полисахариды, белки, нуклеиновые кислоты).

Реакции гидролиза могут быть как обратимыми, так и необратимыми. В отдельных случаях к реакциям гидролиза условно можно отнести и окислительно-восстановительные процессы, в частности разложение гидридов водой:



ОБРАТИМЫЙ ГИДРОЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Если исследовать с помощью индикатора водные растворы хлорида натрия, карбоната калия и сульфата аммония, то можно убедиться, что реакция среды в растворах этих солей соответственно нейтральная, щелочная и кислотная. Откуда же в растворах солей появились щелочь и кислота? Причиной послужил обратимый гидролиз солей.

Сущность обратимого гидролиза неорганических солей сводится к обменному химическому взаимодействию катиона металла (аммония) или аниона кислотного остатка с молекулами воды. В результате этого взаимодействия образуется малодиссоциирующее соединение, а в водном растворе появляется избыток катионов водорода или гидроксид-анионов, обуславливающих кислотную или щелочную реакцию среды.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия основания с кислотой. Например, карбонат калия образован сильным основанием КОН и слабой кислотой H_2CO_3 . В зависимости от силы основания и кислоты как электролитов все соли можно разделить на четыре группы (табл. 8).

Рассмотрим поведение солей различных типов в водных растворах.
Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой. Выбранный нами в качестве примера карбонат калия, как мы уже сказали, образован сильным основанием и слабой кислотой:



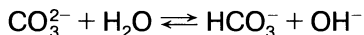
Типы солей

Типы солей	Примеры
Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием	Na_2SO_4 , CsCl , CaBr_2 , KNO_3
Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием	Na_2CO_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$, Na_2SiO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$
Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием	ZnCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , NH_4ClO_4
Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$

Карбонат калия хорошо растворим в воде и полностью диссоциирует на ионы:

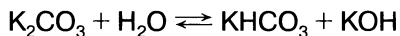


Угольная кислота — слабый электролит. Следовательно, катионы водорода прочно удерживаются карбонат-анионом и с трудом переходят в раствор. Верно и обратное: анион CO_3^{2-} охотно присоединяет катионы H^+ , если они присутствуют в растворе. А если их нет? Тогда можно оторвать один из катионов водорода у молекулы воды из гидратной оболочки. Карбонат-анион при этом превращается в гидрокарбонат-анион, являющийся слабым электролитом, а от молекулы воды в растворе остается анион OH^- :



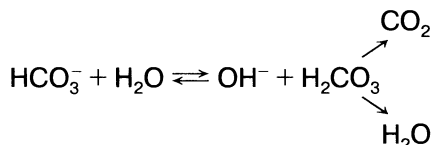
Мы получили не что иное, как ионное уравнение гидролиза. В результате этого процесса в растворе накапливаются гидроксид-анионы, определяющие щелочную реакцию среды ($\text{pH} > 7$). В данном случае говорят, что идет *гидролиз по аниону*. Равновесие процесса смещено влево, поскольку диссоциация воды протекает значительно в меньшей степени, чем гидрокарбонат-иона.

Для того чтобы превратить ионное уравнение гидролиза в молекулярное, в левую и правую части необходимо добавить по два катиона калия, не принимавшие участие в процессе:

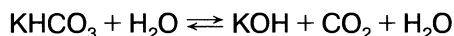


Обратите внимание, что в данном случае гидролиз обратим, в растворе устанавливается химическое равновесие. Прямой процесс является эндотермическим, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье повышение температуры смещает равновесие вправо, гидролиз усиливается. Подавить гидролиз можно добавлением к раствору щелочи: увеличение концентрации гидроксид-ионов сместит равновесие влево.

Приведенное выше уравнение соответствует гидролизу карбоната калия *по первой ступени*. Возможна и вторая ступень — образовавшийся гидрокарбонат-анион взаимодействует с другой молекулой воды:

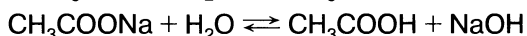
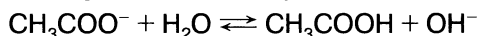
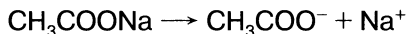


Не составляет труда написать молекулярное уравнение — в левую и правую части дописываем катионы K^+ , объединяя их с анионами:



При обычных условиях протекание второй ступени ничтожно мало, так как образующиеся на первой стадии ионы OH^- подавляют гидролиз, практически полностью смещая равновесие влево. Тем не менее длительное кипячение раствора карбоната калия приводит к заметному понижению концентрации соли.

Как определить число стадий гидролиза соли по аниону? Нетрудно догадаться, что оно соответствует величине заряда этого аниона (основности кислоты). Следовательно, гидролиз ацетата натрия будет протекать лишь в одну стадию. Внимательно разберите следующую запись, так как именно в такой последовательности мы будем представлять далее реакции обратимого гидролиза солей:

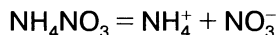


Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой.

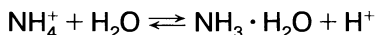
К солям такого типа относят, например, нитрат аммония:



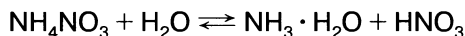
В водном растворе нитрат аммония диссоциирует:



Гидролизу подвергается тот ион, который принадлежит слабому основанию. Данная соль *гидролизуется по катиону*. Отрывая от молекулы воды гидроксид-анион, катион NH_4^+ способствует накоплению в растворе катионов водорода:



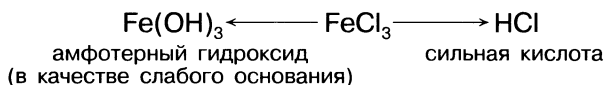
Молекулярное уравнение гидролиза легко получить, дописав в ионном уравнении нитрат-анионы:



Реакцию среды в растворе данной соли определяет наличие катионов H^+ : среда кислотная, $pH < 7$.

Гидролизуются могут также двухзарядные катионы металлов (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} и др., кроме катионов щелочно-земельных металлов) и трехзарядные катионы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и др.). В этом случае число стадий гидролиза будет таким, каков по величине заряд катиона (кислотность образуемого им основания).

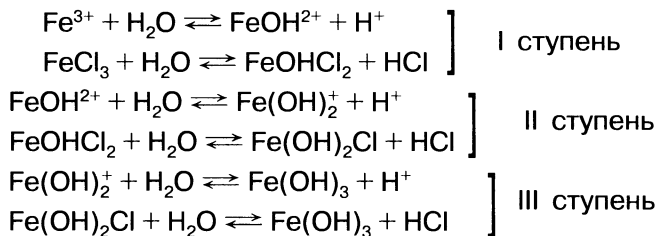
При длительном хранении раствор хлорида железа(III) мутнеет и из истинного превращается в коллоидный. Это связано с протеканием нескольких ступеней гидролиза:



В водном растворе хлорид железа(III) диссоциирует:

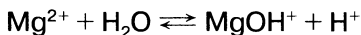


Сколько ступеней гидролиза можно предположить для данной соли? Поскольку с водой взаимодействует трехзарядный ион железа, число ступеней гидролиза также равно трем:

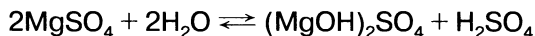


Продуктами гидролиза являются основные соли гидроксохлорид железа(III) и дигидроксохлорид железа(III), а также гидроксид железа(III), который, претерпевая некоторые изменения, образует мицеллы золя. Другой продукт реакции — соляная кислота, она-то и определяет кислотную реакцию среды в растворе $FeCl_3$.

Иногда некоторые затруднения вызывает написание уравнений гидролиза солей, образованных двухзарядными катионом и анионом. В качестве примера рассмотрим гидролиз сульфата магния по первой ступени:



Среда раствора кислотная, $pH < 7$. Для того чтобы написать молекулярное уравнение гидролиза, число всех частиц придется удвоить:



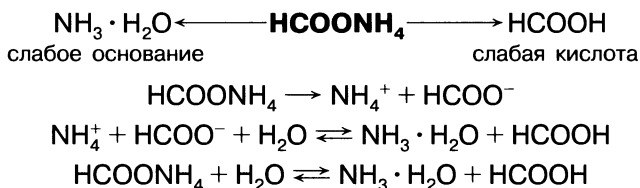
Поведем итоги и сформулируем некоторые правила гидролиза солей по катиону или по аниону.

1. Если в составе соли присутствует хотя бы один ион, соответствующий слабому (или малорастворимому) электролиту (кислоте или основанию), соль подвергается гидролизу, причем с водой взаимодействует именно этот ион. Например, соли Li_2S , $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, KCN , BaS подвергаются гидролизу по аниону, а соли FeSO_4 , NH_4NO_3 , SnCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — по катиону.

2. Многозарядные ионы гидролизуются ступенчато, причем число стадий равно величине заряда иона (две стадии для ионов Ni^{2+} , Zn^{2+} , SiO_3^{2-} , три стадии для ионов Cr^{3+} , Fe^{3+} , PO_4^{3-}). Как правило, гидролиз протекает только по первой ступени, по второй или тем более третьей ступени его подавляют образующиеся катионы водорода или гидроксид-анионы.

3. Реакция среды в водном растворе соли, гидролизующейся по катиону или аниону, соответствует иону сильного электролита в ее составе («что сильнее, то и побеждает»). Растворы первых четырех солей в п. 1 имеют щелочную реакцию, остальные — кислотную.

Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой. Нетрудно догадаться, что соли такого типа также подвергаются гидролизу, причем как по катиону, так и по аниону. Катион и анион «делят» между собой молекулу воды, присоединяя соответственно гидроксид-анион и катион водорода. Так гидролизуется, например, формиат аммония:

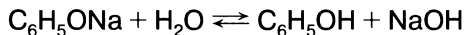


Какова среда в растворе формиата аммония: ведь в результате гидролиза не образуется сильное основание или кислота? Кислотность среды будет определяться тем из двух слабых электролитов, константа диссоциации которого больше. Заглянем в справочник. Находим, что $K_d(\text{HCOOH}) = 2,1 \cdot 10^{-4}$, $K_d(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$. Среда в растворе соли будет слабокислотная, поскольку муравьиная кислота более сильный электролит, чем гидрат аммиака.

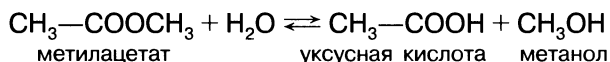
Для выяснения реакции среды в растворе ацетата аммония также придется обратиться к справочнику: $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$, $K_d(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$. Константы практически одинаковы! Следовательно, в растворе ацетата аммония среда нейтральная.

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются. В водном растворе подобных солей катионы металла (щелочного или щелочно-земельного) и анионы кислотного остатка окружены гидратными оболочками, взаимодействия с молекулами воды не происходит, поскольку это не приводит к образованию слабого электролита. Реакция среды в растворе таких солей (например, CaCl_2 , KNO_3 , Na_2SO_4 , LiClO_4) нейтральная, $\text{pH} = 7$.

Обратимый гидролиз органических веществ. Реакции обратимого обменного взаимодействия органических веществ с водой характерны не только для солей карбоновых кислот. Например, обратимо гидролизуется фенолят натрия:



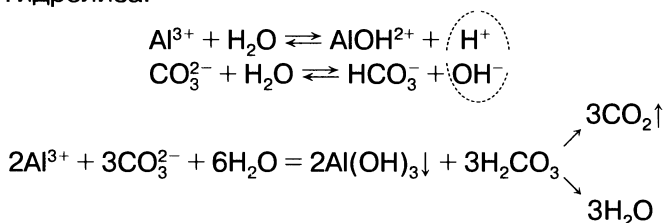
К обратимым реакциям гидролиза органических соединений относят также взаимодействие с водой сложных эфиров карбоновых кислот. Как вы знаете, реакции этерификации обратимы, причем обратный процесс как раз и представляет собой гидролиз сложного эфира:



НЕОБРАТИМЫЙ ГИДРОЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Необратимый гидролиз солей. При сливании водных растворов карбоната натрия и хлорида алюминия выделяется газ и выпадает осадок. Что это за осадок и какой газ может выделяться в данной обменной реакции? Если мы посмотрим в таблицу растворимости, то в клетке, соответствующей карбонату алюминия, увидим прочерк. В данном случае это означает, что соль разлагается водой, т. е. протекает ее необратимый гидролиз.

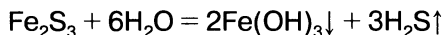
В водном растворе и катион алюминия (соответствующий нерастворимому в воде гидроксиду), и карбонат-анион (соответствующий слабой кислоте) подвержены гидролизу. Гидролиз катиона Al^{3+} протекает с образованием катионов водорода, гидролиз аниона CO_3^{2-} сопровождается выделением в раствор гидроксид-анионов. При сливании двух растворов за счет взаимного связывания ионов H^+ и OH^- происходит смещение равновесия обоих процессов вправо вплоть до необратимого протекания гидролиза:



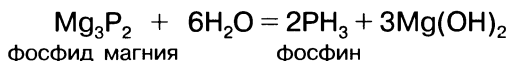
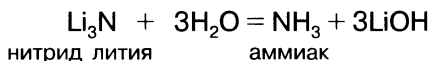
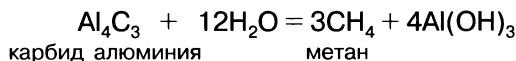
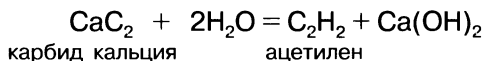
Подобным образом полностью гидролизуются сульфиты алюминия и хрома(III), карбонат железа(III) и некоторые другие соли кислородсодержащих кислот. Их нельзя получить реакцией обмена между водными растворами двух солей, содержащих соответствующие ионы.

Необратимый гидролиз бинарных соединений металл — неметалл. Помимо некоторых солей кислородсодержащих кислот, необратимому гидролизу могут подвергаться соли кислот бескислородных. Например, сульфиды алюминия, хрома(III), железа(III) при попадании в

воду выделяют сероводород и образуют нерастворимое в воде основание:

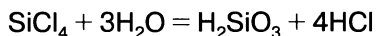


Аналогично необратимо гидролизуются карбиды, нитриды, фосфиды активных металлов:

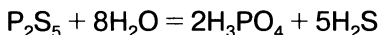


Необратимый гидролиз двухэлементных (бинарных) соединений неметаллов. Многие бинарные соединения неметаллов «не выдерживают» испытания водой и необратимо гидролизуются с образованием, как правило, двух кислот: кислородсодержащей (менее электроотрицательный элемент в бинарном соединении) и бескислородной (более электроотрицательный элемент).

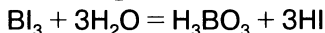
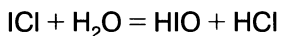
Хлорид кремния(IV) в присутствии влаги гидролизуетсся с образованием кремниевой кислоты и хлороводорода:



Сульфид фосфора(V) при контакте с водой образует фосфорную кислоту и сероводород:



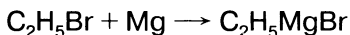
Сравните два уравнения гидролиза бинарных соединений иода:



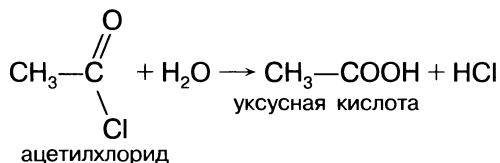
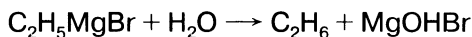
В первой реакции в качестве продукта образуется кислородсодержащая кислота иода, во второй — бескислородная. Как вы видите, эти реакции гидролиза не являются окислительно-восстановительными, поэтому при разложении бинарного соединения водой атом с положительной степенью окисления присоединяет гидроксильную группу, а более электроотрицательный атом соединяется с водородом.

Необратимый гидролиз органических соединений. В органической химии можно часто встретить термин «абсолютный» или «абсолютированный» по отношению к растворителю, например абсолютный эфир, абсолютный спирт, абсолютный бензол. Это означает, что органический растворитель полностью обезвожен, лишен примеси влаги. Многие реакции в органике проводят именно в абсолютных растворителях. Например, реактив Гриньяра получают добавлением раствора

галогеналкана (например, бромэтана) в абсолютном эфире к магниевой стружке:



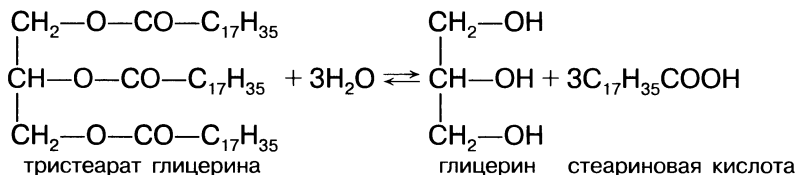
Наличие воды приводит к необратимому гидролизу образующегося этилмагниибромида:



Все закономерности, характерные для неорганических соединений, при гидролизе органических соединений также выполняются. Например, при разрыве связи атом более электроотрицательного элемента соединяется с водородом, менее электроотрицательного — с гидроксильной группой.

ЗНАЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В 1779 г. К. Шееле впервые получил из оливкового масла трехатомный спирт глицерин, а в начале XIX в. Э. Шеврель установил, что животные жиры и растительного происхождения представляют собой сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот.

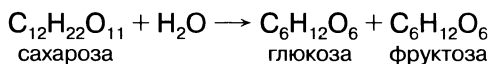


В живых организмах одним из путей метаболизма жиров является их гидролиз. В кишечнике под влиянием фермента липазы жиры распадаются на глицерин и органические кислоты, которые всасываются стенками кишечника, и в организме синтезируются новые жиры, свойственные данному организму.

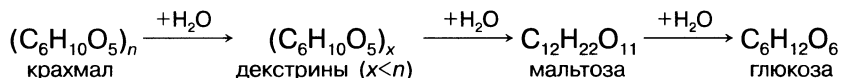
В промышленности гидролиз низкосортных жиров используют для получения глицерина, высших карбоновых кислот, мыла.

Большое значение имеет также гидролиз углеводов. Углеводы, содержащие два и более остатка моносахаридов (вплоть до полисахаридов), подвергаются гидролизу. Конечными продуктами такого процесса являются составляющие молекулу моносахариды.

Гидролиз дисахаридов, например сахарозы, можно представить следующей схемой:

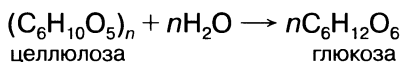


Полисахариды гидролизуются ступенчато с образованием промежуточных продуктов меньшей молекулярной массы:



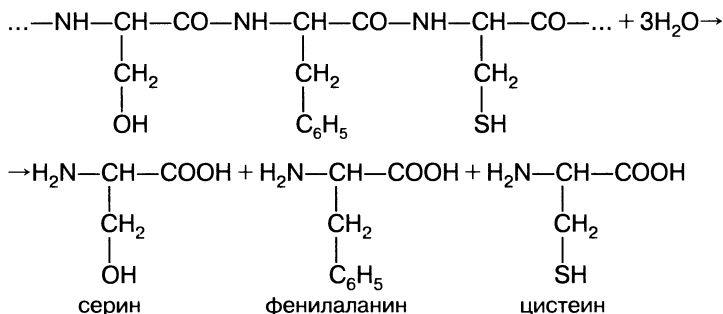
Гидролиз углеводов катализируется кислотами, а в живых организмах — ферментами. В промышленности гидролизом крахмала получают глюкозу и патоку (смесь декстринов, мальтозы и глюкозы).

Гораздо труднее гидролизуется другой важнейший полисахарид — целлюлоза. Гидролиз целлюлозы в промышленности проводят при длительном кипячении непищевого растительного сырья в присутствии кислоты: отходов лесозаготовки и деревообработки. Процесс также идет ступенчато:



Из гидролизных растворов глюкозы получают этиловый спирт, органические кислоты и многие другие продукты.

Вы знаете, что белки — биополимеры, образующиеся в результате поликонденсации α -аминокислот. Процесс, обратный образованию белковой макромолекулы, также называют гидролизом. Например, схема гидролиза фрагмента полипептида из трех аминокислот выглядит так:



Известна большая группа ферментов, относящихся к группе гидролаз, которые катализируют высокоселективный гидролиз молекул природных биополимеров, в том числе белков. В научных целях на подобном селективном гидролизе основано большинство методов изучения строения полимерных макромолекул.

Как вам известно из курса органической химии 10 класса, важную роль в организме играет процесс гидролиза нуклеотида, который называют аденозинтрифосфорной кислотой (АТФ). Это вещество служит своеобразным источником энергии для протекания множества биохимических реакций. При гидролизе АТФ до аденозиндифосфорной кислоты (АДФ) энергия высвобождается, обратный процесс — образование АТФ из АДФ — протекает с поглощением энергии.

Аденозинтрифосфат представляет собой уникальное энергетическое вещество клетки, своего рода «энергетические консервы», которые клетка использует по мере необходимости.



1. В какой цвет окрасится раствор каждой из солей при добавлении лакмуса: хлорид марганца(II), цианид калия, перхлорат натрия, карбонат лития, ацетат кальция, сульфат алюминия? Ответ подтвердите уравнениями реакций гидролиза.
2. Из приведенного перечня выберите органические вещества, подвергающиеся гидролизу: бутен-1, ацетонитрил, этилформиат, фенол, этилат натрия, пропин, 2-бромпропан. Составьте уравнения реакций гидролиза; в случае, если этот процесс обратим, укажите условия смещения равновесия вправо.
3. Какие из солей нельзя получить реакцией обмена в водном растворе: BaSO_4 , Fe_2S_3 , CaF_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$? Ответ мотивируйте уравнениями соответствующих реакций гидролиза.
4. Почему при кипячении раствора хлорида железа(III) появляется осадок? Как можно подавить гидролиз хлорида железа(III)? Как влияет концентрация соли на степень гидролиза?
5. Раствор какой соли при прочих равных условиях будет иметь меньшее значение pH: а) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ или CH_3COOK ; б) K_2CO_3 или KClO_3 ; в) NaNO_3 или NaNO_2 ; г) Li_2SO_4 или Li_2SO_3 ?
6. Как с помощью индикатора различить растворы трех солей: а) ZnSO_4 , NaCl и K_2SiO_3 ; б) NaNO_3 , NaNO_2 и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; в) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AlBr_3 и RbCN ?
7. Какие вещества образуются при необратимом гидролизе бинарного соединения бора и фосфора, в котором оба элемента проявляют валентность, равную трем?
8. Какие из приведенных бинарных соединений подвергаются необратимому гидролизу: PCl_3 , SiC , Ca_3P_2 , Fe_3C , MgH_2 , BeC_2 ? Напишите уравнения реакций.
9. Почему в растворе гидрокарбоната натрия среда щелочная, а в растворе гидросульфита натрия кислотная?
10. Константы диссоциации кислот HNO_2 , HBrO и HClO равны соответственно $4 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{-8}$. Расположите натриевые соли этих кислот в порядке увеличения pH раствора (при одинаковой концентрации вещества).

§ 22. Окислительно-восстановительные реакции

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

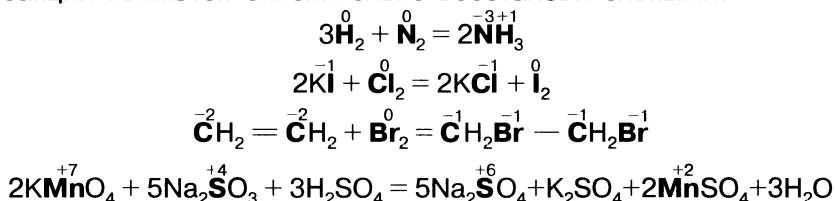
Систематизируя знания о химической связи и причинах ее образования, мы уже отмечали, что пребывание электронов на электронных орбиталях одного атома с энергетической точки зрения, может быть более выгодно или менее выгодно чем их нахождение на орбиталях дру-

гого атома. Именно это является одной из причин поляризации ковалентной связи и образования связи ионной.

Однако при образовании химической связи смещение электронной плотности происходит, как правило, между атомами или ионами, находящимися в составе одного вещества. Возникает вопрос: возможен ли переход электронов между молекулами или ионами различных веществ? Ответ на этот вопрос вам, безусловно, известен. Конечно, возможен. Подобный переход электронов осуществляется в ходе химических реакций, называемых окислительно-восстановительными (ОВР). Напомним, что

! **Окислительно-восстановительными** называют реакции, в ходе которых происходит изменение степеней окисления элементов.

Например, синтез аммиака, вытеснение иода из раствора иодида калия хлором, обесцвечивание бромной воды этиленом, взаимодействие растворов перманганата калия и сульфита натрия в кислой среде — все эти реакции являются окислительно-восстановительными:



Для дальнейшего рассмотрения окислительно-восстановительных реакций необходимо уметь быстро и безошибочно находить степени окисления атомов в любых веществах (в приведенных выше уравнениях реакций выделены жирным шрифтом атомы элементов, изменяющих степени окисления).

! **Степенью окисления** называют формальный заряд атома, вычисленный исходя из предположения, что все ковалентные полярные связи поляризованы в ионные.

Для неорганических веществ расчет степеней окисления атомов (иногда ее обозначают греческой буквой «каппа» χ) легко проводить с использованием нескольких несложных правил, которые вам знакомы.

1. Степень окисления атомов в простом веществе равна нулю ($\overset{0}{\text{S}}$, $\overset{0}{\text{Cu}}$, $\overset{0}{\text{Br}_2}$, $\overset{0}{\text{O}_3}$, $\overset{0}{\text{P}_4}$).

2. В бинарных (двухэлементных) соединениях отрицательную степень окисления проявляют атомы более электроотрицательного элемента ($\overset{+2}{\text{Ca}_3}\overset{-3}{\text{N}_2}$, $\overset{+4}{\text{CS}_2}$, $\overset{+1}{\text{I}}\overset{-1}{\text{Cl}}$).

3. Сумма степеней окисления всех атомов в молекуле (формульной единице) равна нулю, а в ионе — заряду иона.

4. Степень окисления атомов щелочных металлов в соединениях всегда равна +1; степень окисления атомов магния и щелочно-земельных

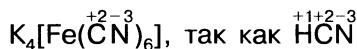
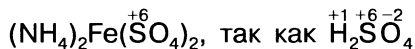
металлов в соединениях всегда равна +2; степень окисления атомов алюминия в соединениях всегда равна +3.

5. Степень окисления атомов водорода в соединениях равна +1 (кроме гидридов металлов).

6. Степень окисления атомов фтора в соединениях равна -1.

7. Степень окисления атомов кислорода в соединениях равна -2 (кроме фторидов, пероксидов, надпероксидов).

8. Степень окисления атомов в кислотном остатке для кислоты и всех ее солей одинакова. Знание этого правила существенно облегчает расстановку степеней окисления атомов в солях:



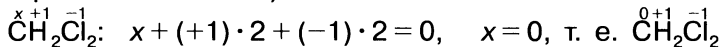
9. Для простых ионов их заряд соответствует степени окисления атомов (для алюминия в сульфате алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ заряд иона 3+, степень окисления +3). Обратите внимание: чтобы не путать эти два понятия, при обозначении степени окисления атома пишут сначала знак, а потом цифру, для заряда иона наоборот (Al^{+3} — степень окисления, Al^{3+} — заряд иона).

Для сложных неорганических веществ, состоящих из атомов трех и более элементов, определять степени окисления следует сначала у атомов с наибольшей и наименьшей электроотрицательностью. При этом совсем необязательно знать абсолютные значения ЭО, достаточно на основании положения элемента в периодической системе определить, у какого элемента она больше, а у какого меньше.

Вычислим, например, степени окисления всех атомов в незнакомом вам соединении — тиоарсените бария $\text{Ba}(\text{AsS}_2)_2$. Промежуточную электроотрицательность среди элементов, входящих в состав этого вещества, имеет мышьяк As, наибольшую — сера S, наименьшую — барий Ba. Поэтому степень окисления атомов бария равна +2 (максимально возможная), а атомов серы равна -2 (минимальная). Обозначив степень окисления атомов мышьяка через x, можно составить уравнение:

$$(+2) \cdot 1 + x \cdot 2 + (-2) \cdot 4 = 0, \quad x = +3, \text{ т. е. } \text{Ba}^{+2}(\text{As}^{+3}\text{S}_2^{-2})_2$$

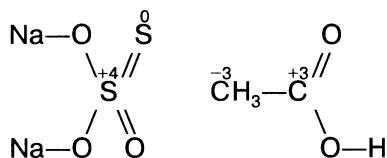
Аналогично определим степень окисления атомов углерода в дихлорметане (хлористом метиле):



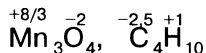
Не удивляйтесь, степень окисления атома может быть нулевой и в сложном веществе.

Следует помнить, что подобный математический расчет позволяет рассчитать среднее значение степени окисления атомов данного элемента в веществе. Например, в тиосульфате натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ средняя степень окисления атомов серы равна +2, в уксусной кислоте $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

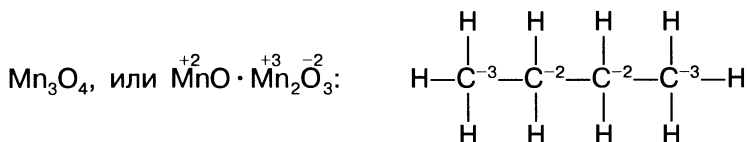
средняя степень окисления атомов углерода равна 0. В действительности же структурные формулы свидетельствуют о различных степенях окисления атомов этих элементов в веществах:



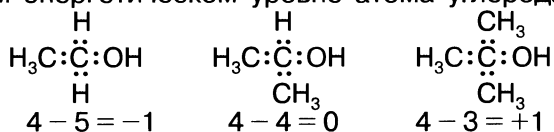
Зачастую (особенно в молекулах органических веществ) такой расчет дает дробные значения средних степеней окисления атомов, например:



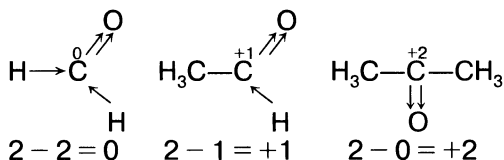
Подобный факт свидетельствует о том, что атомы данного элемента содержатся в соединении в различных степенях окисления:

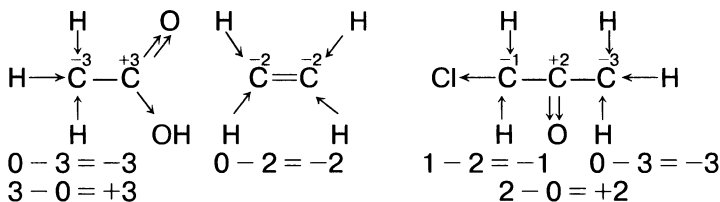


Для органических соединений чаще возникает необходимость определения степени окисления одного или нескольких конкретных атомов углерода, а не его среднего значения. Такой расчет приходится вести на основании определения понятия «степень окисления». Мысленно превратим ковалентные полярные связи в ионные, а электронную пару ковалентной неполярной связи разделим между атомами поровну. Теперь нужно подсчитать число электронов n у атома углерода в молекуле. Степень окисления данного атома равна $4 - n$ (4 — число электронов на внешнем энергетическом уровне атома углерода):



Можно поступить проще и рассчитать степень окисления атома углерода в молекуле органического вещества по формуле: χ равняется числу связей с более электроотрицательными атомами минус число связей с менее электроотрицательными атомами. Ковалентные неполярные связи не учитывают. Например:

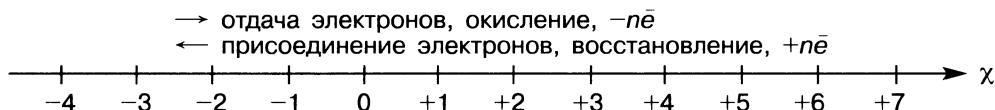




Следует отметить, что степень окисления — понятие формальное, условное. При ее определении предполагают, что все электронные пары химических связей полностью перешли к более электроотрицательному атому (хотя в действительности это далеко не так!). Тем не менее степень окисления позволяет точно описать процесс перехода электронов при химических реакциях.

ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ. ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

В ходе окислительно-восстановительных реакций (ОВР) степени окисления химических элементов изменяются. Принимая электроны, химический элемент восстанавливается и понижает свою степень окисления, являясь окислителем для другого участника этого процесса. Теряя электроны, химический элемент окисляется и повышает свою степень окисления, при этом выступает в роли восстановителя для элемента-окислителя. Определить, в каком качестве химический элемент участвует в ОВР, какое количество электронов он принимает или теряет, поможет схема



Что же является причиной проявления окислительных или восстановительных свойств, какие вещества могут выступать в качестве окислителей, а какие проявлять восстановительные свойства? Нетрудно догадаться, что наибольшие окислительные свойства проявляют самые ярко выраженные неметаллы — галогены, элементы, атомы которых имеют высокие значения *сродства к электрону*. Однако, как и все элементы, галогены существуют не только в виде отдельных атомов и простых веществ, но и в виде соединений, в которых они имеют различные степени окисления. Очевидно, что максимальные окислительные свойства галогены будут проявлять в соединениях, в которых они имеют высокие положительные степени окисления. И наоборот, в соединениях с низшей отрицательной степенью окисления галогены уже не могут проявлять окислительных свойств. (Подумайте почему.) Кроме галогенов, окислительные свойства проявляют и другие неметаллы в положительных, нулевой и промежуточной отрицательной степенях окисления, и даже металлы в положительных степенях окисления. Примеры типичных окислителей приведены в таблице 9.

Таблица 9

Типичные окислители

№ п/п	Группа окислителей	Химические элементы	Примеры веществ
1	Электрический ток на аноде		
2	Галогены в высших положительных степенях окисления	$\begin{smallmatrix} +7 & +7 & +7 \\ \text{Cl, Br, I} \end{smallmatrix}$	HClO_4 , HBrO_4 , HIO_4
3	Галогены в промежуточных положительных степенях окисления	$\begin{smallmatrix} +1 & +3 & +5 & +5 & +5 \\ \text{Cl, Cl, Cl, Br, I} \end{smallmatrix} \dots$	KClO_3 , HClO , NaBrO_3
4	Халькогены и другие неметаллы в положительных степенях окисления	$\begin{smallmatrix} +6 & +4 & +5 \\ \text{S, S, N} \end{smallmatrix}$	H_2SO_4 , SO_2 , HNO_3
5	Неметаллы — простые вещества (нулевая степень окисления)	F, Cl, O, S, Br	F_2 , Cl_2 , O_3 , O_2 , S, Br_2
6	Неметаллы в промежуточных отрицательных степенях окисления	$\begin{smallmatrix} -1 & -2 \\ \text{O, N} \end{smallmatrix}$	H_2O_2 , BaO_2 , N_2H_4
7	Металлы в высших положительных степенях окисления	$\begin{smallmatrix} +7 & +6 & +4 \\ \text{Mn, Cr, Sn} \end{smallmatrix}$	KMnO_4 , K_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, SnCl_4
8	Органические нитросоединения	$\begin{smallmatrix} +5 \\ \text{N} \end{smallmatrix}$	$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$, $\text{CH}_2\text{ONO}_2\text{—CH}_2\text{ONO}_2$

Те же принципы могут быть применены и к прогнозированию восстановительных свойств веществ (табл. 10).

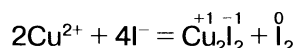
Следует отметить, что органические соединения обладают преимущественно восстановительными свойствами.

В таблицах 13 и 14 группы веществ, проявляющих соответственно окислительные и восстановительные свойства, расположены в порядке ослабления их окислительно-восстановительной активности. Однако следует подчеркнуть, что приведенный порядок расположения групп носит лишь примерный, ориентировочный характер. Свойства элементов, образующих вещества, входящие в одну группу, индивидуальны и могут в значительной мере различаться. Очевидно, что окислительные свойства соединений, например азота N^{+5} и фосфора P^{+5} , сильно различаются. Так, вы уже знаете, что азотная кислота HNO_3 легко окисляет медь с образованием продуктов восстановления азота, в то время как метафосфорная кислота HPO_3^{+5} окислить медь не способна. Известно

Типичные восстановители

№ п/п	Группа восстановителей	Химические элементы	Примеры веществ
1	Электрический ток на катоде		
2	Металлы — простые вещества (нулевая степень окисления)	Na, Ca, Fe	Na, Ca, Fe
3	Неметаллы в низших отрицательных степенях окисления	$\overset{-1}{\text{Cl}}, \overset{-3}{\text{N}}, \overset{-2}{\text{S}}$	HCl, NH ₃ , ZnS
4	Металлы в промежуточных положительных степенях окисления	$\overset{+2}{\text{Fe}}, \overset{+2}{\text{Cr}}, \overset{+1}{\text{Cu}}$	FeSO ₄ , CrCl ₂ , Cu ₂ Cl ₂
5	Неметаллы в промежуточных отрицательных степенях окисления	$\overset{-1}{\text{O}}, \overset{-2}{\text{N}}$	H ₂ O ₂ , N ₂ H ₄
6	Неметаллы — простые вещества	S, P, C, I	S, P ₄ , C, I ₂
7	Неметаллы в промежуточных положительных степенях окисления	$\overset{+3}{\text{P}}, \overset{+4}{\text{S}}, \overset{+2}{\text{C}}$	PCl ₃ , SO ₂ , CO
8	Углеводороды и многие другие органические вещества	$\overset{-4}{\text{C}}, \overset{-2}{\text{C}}$ и др.	C _n H _{2n+2} , C _n H _{2n} , спирты, углеводы

также, что фторид, хлорид и бромид меди(II) устойчивы, в то время как иодид меди(II) не может быть получен, потому что катионы меди Cu²⁺ легко окисляют анионы иода I⁻ до молекулярного иода I₂⁰, восстанавливаясь при этом до меди Cu⁺¹:



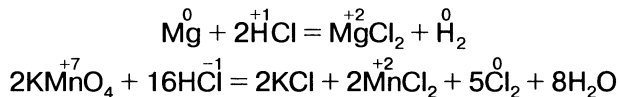
Кроме того, на проявление окислительных и восстановительных свойств влияют pH среды, геометрия молекул или ионов (пространственные затруднения при взаимодействии частиц), температура и другие факторы (например, наличие молекул растворителя; вспомните различие окислительных свойств серной кислоты и ее водных растворов).

Обратите внимание, что в первых строках обеих таблиц указан электрический ток. Это не случайно. Ведь, создав на электроде в растворе или расплаве электролита достаточно высокий положительный по-

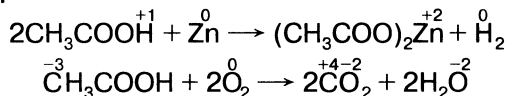
тенциал, можно вырвать электроны даже из ионов, которые удерживают их очень прочно. Кстати, свободный фтор получают именно электролизом фтороводородной кислоты или фторидов, окисляя анионы фтора F^- на аноде. А при достаточно высоком отрицательном потенциале на катоде могут быть восстановлены катионы щелочных металлов из расплавов их соединений. Электрохимии — разделу химии, изучающему реакции, происходящие в электролитах при прохождении через них электрического тока, будет посвящен следующий параграф.

Рассматривая типичные окислители и восстановители, можно заметить, что многие вещества способны проявлять в зависимости от условий как восстановительные, так и окислительные свойства, т. е. обладают двойственностью (дуализмом) окислительно-восстановительных свойств. В чем же причины такой двойственности? Их несколько.

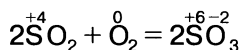
Во-первых, в состав вещества могут входить элементы, один из которых проявляет свойства окислителя, а другой — восстановителя. Например, известный вам хлороводород (и его водный раствор — соляная кислота) проявляет окислительные свойства при взаимодействии с металлами за счет катиона водорода H^+ и восстановительные благодаря наличию атома галогена в минимальной степени окисления:



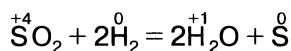
В органической химии дуализм окислительно-восстановительных свойств проявляют, например, карбоновые кислоты — водород карбоксильной группы восстанавливается активными металлами, а элементы, составляющие углеводородный радикал, могут быть окислены, например, кислородом:



Во-вторых, вещество может содержать химический элемент в промежуточной степени окисления. Этот элемент способен выступить в качестве восстановителя и повысить степень окисления, а может проявить и окислительные свойства — понизить степень окисления. Так, оксид серы(IV) может быть окислен кислородом до оксида серы(VI), что лежит в основе производства серной кислоты:



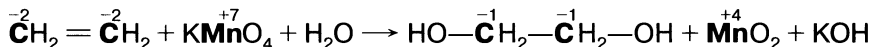
В этой реакции оксид серы(IV) проявляет восстановительные свойства, а входящая в его состав сера $\overset{+4}{S}$ окисляется до $\overset{+6}{S}$. При взаимодействии с водородом оксид серы(IV) проявляет уже окислительные свойства, а сера $\overset{+4}{S}$ восстанавливается до $\overset{0}{S}$:



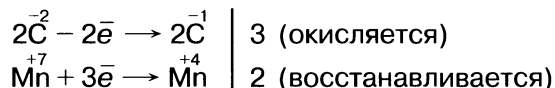
Каждый из вас не раз сталкивался с необходимостью расставить коэффициенты в схеме окислительно-восстановительной реакции. Порой это нелегко сделать простым подбором коэффициентов. Эти коэффициенты легче найти, если учесть число электронов, переходящих от атомов окисляющихся элементов к атомам восстанавливающих элементов.

МЕТОДЫ СОСТАВЛЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Существует два основных метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций. Первый из них — **метод электронного баланса** — вам уже хорошо знаком. Проиллюстрируем его на примере реакции этилена с раствором перманганата калия:



В схеме выделены жирным шрифтом атомы элементов, изменивших в ходе реакции степени окисления. Составить электронный баланс — значит показать переход электронов для каждого такого элемента при превращении исходных веществ в продукты:



Для того чтобы уравнивать число электронов в процессах окисления и восстановления, необходимо подобрать соответствующие коэффициенты. Их находят делением наименьшего общего кратного числа отданных и принятых электронов (в данном случае 6) на 3 и 2 соответственно. Проще говоря, число отданных и принятых электронов переписывают после вертикальной черты крест-накрест и сокращают, если это возможно, в целое число раз. Таким образом находят число молей атомов окисляющегося и восстанавливающегося элементов в левой и правой частях уравнения:



Число атомов других элементов уравнивают подбором:



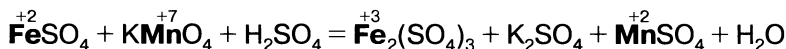
Если необходимо, в межмолекулярных окислительно-восстановительных реакциях указывают окислитель (в данном случае KMnO_4) и восстановитель (C_2H_4).

При подборе коэффициентов в ОВР вам часто приходится решать для себя три вопроса:

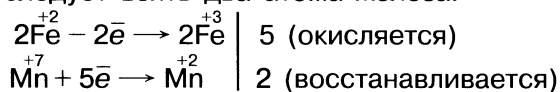
1. Сколько атомов брать в уравнения электронного баланса?
2. Перед какими веществами ставить найденные коэффициенты?
3. В какой последовательности уравнивать элементы?

При ответах на эти вопросы предлагаем воспользоваться следующими советами:

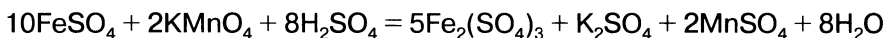
1. Внимательно посмотрите, сколько атомов элемента, изменяющего степень окисления, вы подчеркнули в левой и правой частях схемы реакции. В общем случае в уравнение берут большее число атомов. Например:



В левой части схемы один атом железа, а в правой — два. В уравнение баланса следует взять два атома железа:

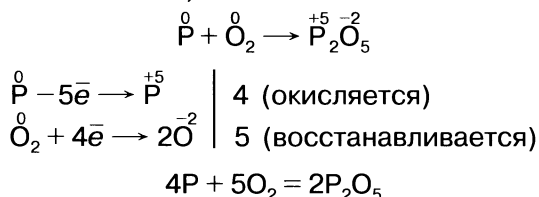


Таким образом, для соблюдения баланса отданных и принятых электронов в левой и правой частях уравнения должно быть по десять атомов железа и по два атома марганца:

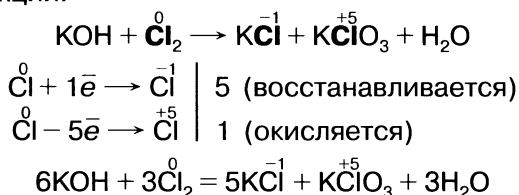


К приведенному выше правилу есть уточнения.

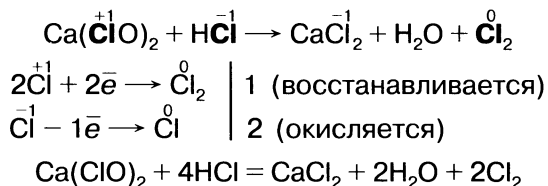
а) В реакциях соединения простых веществ в уравнение баланса берут столько атомов элемента, сколько их в *левой* части схемы:



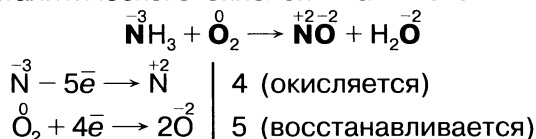
б) В реакциях диспропорционирования ориентируются на *правую* часть схемы реакции:



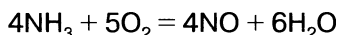
в) В реакциях контрдиспропорционирования при выборе числа атомов для уравнения электронного баланса ориентируются на *левую* часть схемы:



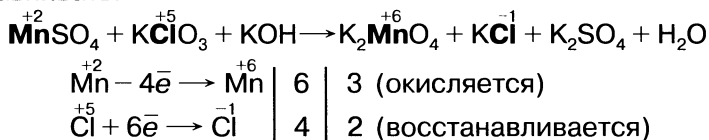
2. Ответ на второй вопрос очень прост: найденный коэффициент ставят перед формулой того вещества, на которое вы ориентировались при выборе числа атомов элемента для уравнения баланса. Это легко проследить на примерах всех реакций, приведенных в п. 1. Рассмотрим реакцию каталитического окисления аммиака:



Коэффициент 4 для азота ставят как в левую, так и в правую части уравнения, поскольку и аммиак, и оксид азота(II) содержат по одному атому N. Поскольку в уравнение баланса было взято два атома кислорода, найденный коэффициент 5 ставят перед формулой O_2 в левой части уравнения:



3. Выбрать очередность уравнивания элементов также достаточно просто. Если в левой или правой части уравнения *все* вещества, содержащие данный элемент, уже получили коэффициенты, этот элемент можно уравнивать:



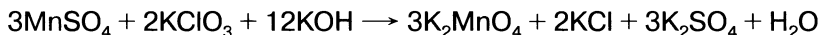
Найденный коэффициент 3 ставят в левую и правую части уравнения перед формулами веществ, содержащих атом марганца. Аналогично поступают с коэффициентом 2 для атомов хлора:



Какой элемент уравнивать дальше? Калий нельзя, поскольку ни в правой, ни в левой части уравнения подсчитать число его атомов пока нельзя: нет коэффициентов перед KOH и K_2SO_4 . Аналогичная ситуация с водородом — гидроксид калия и вода не получили своих коэффициентов. Только атомы серы поддаются точному подсчету в левой части схемы, следовательно, справа перед формулой сульфата калия необходимо поставить коэффициент 3:



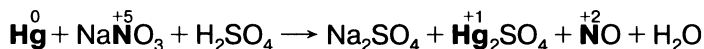
Теперь справа можно подсчитать калий (14 атомов) и поставить коэффициент 12 перед KOH в левой части:



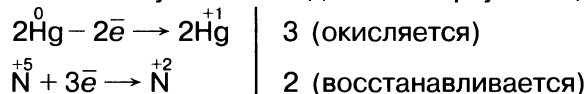
Осталось уравнивать водород (коэффициент 6 перед формулой воды) и проверить число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения:



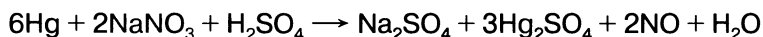
Если в ходе расстановки коэффициентов какое-либо из веществ получает коэффициент 1, мы рекомендуем *указывать* его в уравнении реакции, чтобы не забыть, что изменять его уже нельзя. Например:



В уравнение баланса нужно взять два атома ртути и один атом азота:



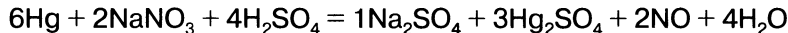
Найденный коэффициент 3 нужно поставить перед формулой Hg_2SO_4 (в правую часть уравнения). Следовательно, в левой части должно быть шесть атомов ртути. Перед формулами нитрата натрия и оксида азота(II) ставят коэффициент 2:



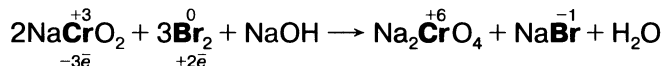
Какой из элементов можно уравнивать следующим? Только натрий. Но ведь число атомов Na одинаково в левой и правой частях схемы! Это утверждение будет справедливо только в том случае, если перед формулой сульфата натрия в правой части поставить коэффициент 1:



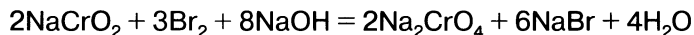
Затем уравнивают серу, водород и проверяют число атомов кислорода:



Для относительно простых межмолекулярных реакций метод электронного баланса можно упростить, превратив его в «подстрочный» метод. В этом случае процессы окисления и восстановления атомов не изображают, а число отданных или принятых электронов сначала пишут под формулами соответствующих веществ, а затем переносят крест-накрест в качестве коэффициентов:

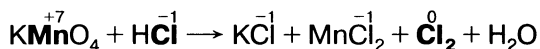


Потом уравнивают число атомов в левой и правой частях уравнения в следующей последовательности: хром, бром, натрий, водород:

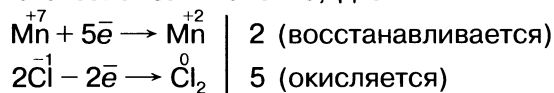


Хотим обратить ваше внимание еще на одну сложность, которая подстерегает вас при подборе коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях. Иногда только часть атомов данного элемента изменяет в ходе реакции степень окисления. На это следует обратить внимание в самом начале, когда вы подчеркиваете символы элементов, подвергшихся окислению или восстановлению. Почему это важно? В подобных реакциях для такого «хитрого» элемента найденный коэффициент ставят в *правую* часть уравнения. В левой части нужный коэф-

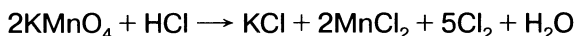
коэффициент появится только тогда, когда возникнет возможность подсчитать общее число атомов данного элемента в правой части. К реакциям такого типа относят взаимодействие азотной и концентрированной серной кислот с металлами, окисление галогеноводородных кислот различными окислителями и др. Например:



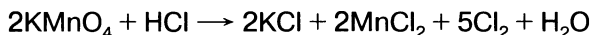
Часть атомов хлора изменила степень окисления, другие остались в степени окисления -1 . Сколько атомов хлора нужно взять для составления электронного баланса? Конечно, два:



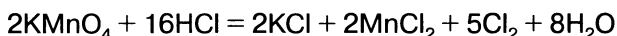
С атомами марганца трудностей нет: двойка идет и в левую, и в правую части схемы. Найденный для хлора коэффициент 5 необходимо поставить в правую часть перед простым веществом:



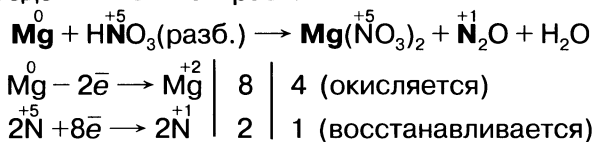
Справа общее число атомов хлора можно подсчитать только после уравнивания элемента калия:



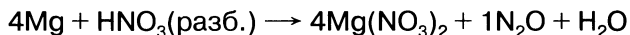
Далее следует хлор, водород и проверка по кислороду:



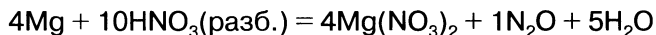
Много неприятностей могут доставить уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием азотной кислоты, если не придерживаться приведенных выше правил:



Найденный для азота коэффициент 1 ставят в правую часть схемы:



Только после этого подсчитывают суммарное число атомов азота в правой части, затем уравнивают водород, проверяют кислород:

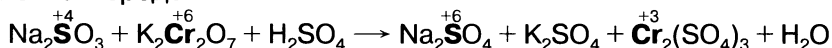


Метод электронного баланса удобен при расстановке коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, однако он не лишен недостатков. Во-первых, при составлении баланса мы условно записываем отдельные атомы в самых разных степенях окисления: S^{+6} , N^{+4} , C^{-4} , Cr^{+6} . Но такие частицы могут существовать только в составе сложных ионов или молекул. Во-вторых, бывает достаточно сложно до-

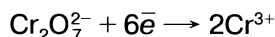
писать правую часть схемы окислительно-восстановительной реакции, если дана лишь ее левая часть. В-третьих, многие окислительно-восстановительные реакции протекают в водных растворах с участием сильных электролитов, поэтому переход электронов осуществляется не между атомами или молекулами, а между ионами.

Есть ли альтернатива? Да, и название ее — **метод ионно-электронного баланса**.

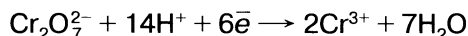
Рассмотрим окисление сульфита натрия раствором дихромата калия в кислотной среде:



В уравнении электронного баланса запишем не атомы, а ионы исходных веществ и продуктов реакции, в состав которых входят сера и хром. Начнем с хрома:

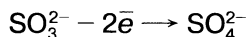


Но эта схема не отражает ни материальный, ни электронный баланс. Куда исчезают атомы кислорода из дихромат-аниона? Они связываются в молекулы воды катионами водорода, поскольку среда кислотная:

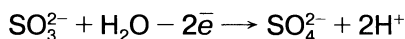


Теперь в схеме соблюден баланс и по атомам всех элементов, и по суммарному заряду частиц в левой и правой частях (+6).

Что происходит при окислении атомов серы? Сульфит-анион превращается в сульфат-анион:

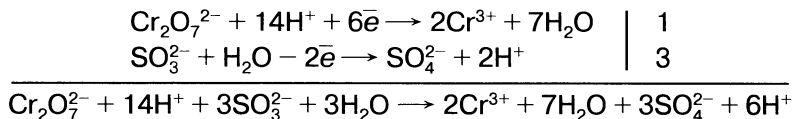


В левой части схемы на один атом кислорода меньше. Откуда он берется? Из той же воды:

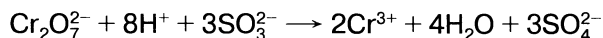


Убедитесь, что и в данном случае соблюден материальный и электронный баланс. Мы получили ионно-электронные уравнения процессов окисления сульфит-аниона и восстановления дихромат-аниона в кислотной среде. Такие уравнения иногда называют *полуреакциями*, а сам метод ионно-электронного баланса — методом полуреакций.

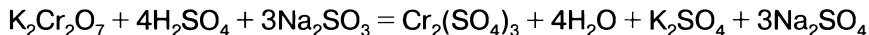
Запишем полуреакции друг под другом, умножим число всех частиц в процессе окисления на 3, чтобы число отданных и принятых электронов было одинаковым и сложим левые и правые части полуреакций:



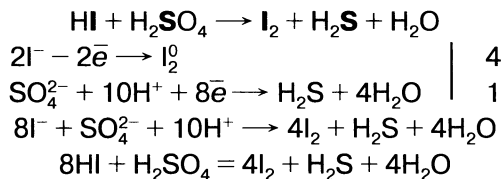
В левой и правой частях схемы необходимо сократить по шесть катионов водорода и по три молекулы воды:



Это не что иное, как ионное уравнение заданной окислительно-восстановительной реакции, причем с коэффициентами! Осталось в левую и правую части этого уравнения добавить недостающие ионы, сгруппировав их в формулы исходных веществ и продуктов реакции:

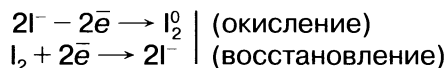


Рассмотрим без подробных комментариев еще один пример:

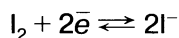


Быть может, вам покажется сложным составление окислительно-восстановительных полуреакций, но вам поможет навык, который вы приобретете уже после десятой уравненной таким способом реакции. (Только учтите, что реакция должна быть обязательно ионной.) Для отработки навыка составления уравнений ионно-электронного баланса можно воспользоваться специальной таблицей (табл. 11). Зная особенности важнейших окислителей и восстановителей, уравнения полуреакций несложно составить путем логических рассуждений.

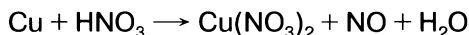
Любая из полуреакций является обратимым процессом. Например, окисление иодид-анионов обратно восстановлению иода:



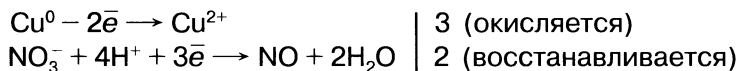
Поэтому в таблице 11 нет смысла записывать оба процесса, существует договоренность изображать в левой части окисленную форму элемента, а в правой — восстановленную, между ними ставить стрелки обратимости:



С помощью метода ионно-электронного баланса легко уравниваются даже традиционно сложные реакции азотной кислоты с металлами:



Восстановлению нитрат-аниона до оксида азота(II) в кислотной среде соответствует полуреакция 2 в таблице 11. Полуреакцию окисления меди до катиона Cu^{2+} легко написать и без таблицы (там она приведена в строке 47):



Суммируем левые и правые части полуреакций с учетом найденных коэффициентов 3 и 2:

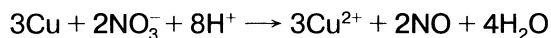


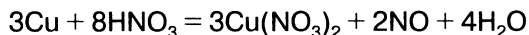
Таблица 11

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

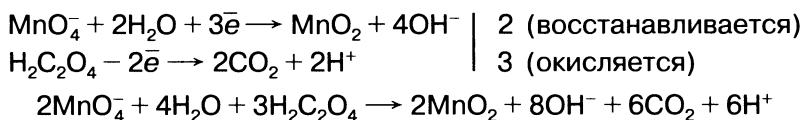
№ п/п	Эле- мент	Уравнение полуреакции	φ° , В	№ п/п	Уравнение полуреакции	φ° , В
1		$\text{NO}_3^- + \bar{e} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,81	27	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	– 3,02
2	N	$\text{NO}_3^- + 3\bar{e} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,96	28	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	– 2,93
3		$\text{NO}_3^- + 8\bar{e} + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,87	29	$\text{Cs}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$	– 2,92
4		$2\text{NO}_3^- + 10\bar{e} + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 1,24	30	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	– 2,91
5	Br	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,09	31	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$	– 2,89
6	O	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	– 0,83	32	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	– 2,84
7		$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,77	33	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	– 2,71
8		$\text{O}_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+ 0,68	34	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	– 2,38
9	I	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0,53	35	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Be}$	– 1,70
10	Si	$\text{SiO}_3^{2-} + 4\bar{e} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si} + 6\text{OH}^-$	– 1,73	36	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	– 1,66
11	Mn	$\text{MnO}_2 + 2\bar{e} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,28	37	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	– 1,05
12		$\text{MnO}_4^- + 5\bar{e} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,52	38	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	– 0,76
13		$\text{MnO}_4^- + 3\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+ 0,57	39	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	– 0,74
14		$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+ 0,54	40	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	– 0,44
15	Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15	41	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	– 0,40
16	Fe	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77	42	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	– 0,28
17	S	$\text{SO}_4^{2-} + 2\bar{e} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	– 0,90	43	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	– 0,23
18		$\text{SO}_4^{2-} + 6\bar{e} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,37	44	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	– 0,14
19	C	$\text{HCHO} + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	+ 0,24	45	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	– 0,13

№ п/п	Эле- мент	Уравнение полуреакции	φ° , В	№ п/п	Уравнение полуреакции	φ° , В
20	C	$\text{HCOOH} + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,01	46	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
21		$2\text{CO}_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	- 0,49	47	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,34
22	Cl	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,36	48	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,80
23		$\text{ClO}_3^- + 6\bar{e} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,45	49	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,85
24		$\text{ClO}_4^- + 8\bar{e} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,34	50	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pd}$	+ 0,92
25	Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\bar{e} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,36	51	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	+ 1,20
26	F	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+ 2,85	52	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1,50

Мы получили ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции. Чтобы превратить его в молекулярное, в левую и правую части необходимо добавить по шесть нитрат-анионов и объединить катионы и анионы в формулы веществ:



Метод ионно-электронного баланса также помогает составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций, для которых известны только исходные вещества. Например, в кислотной, нейтральной и щелочной среде атом марганца в перманганат-анионе восстанавливается до различных степеней окисления, т. е. продуктами реакции могут быть соли марганца(II) (кислотная среда), оксид марганца(IV) (нейтральная или слабокислотная среда), манганат-анион (щелочная среда). Соответствующие полуреакции приведены в таблице 11 (строки 12—14). Предположим, нам необходимо составить уравнение реакции окисления щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) перманганатом калия в нейтральной среде. Выберем из таблицы 11 полуреакции 13 и 21:

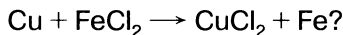


Добавим в левую и правую части полученного уравнения по два иона калия, сгруппируем катионы и анионы в формулы и уберем из обеих частей по четыре молекулы воды:

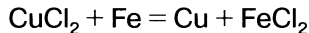


При изучении окислительно-восстановительных процессов мы часто говорим: сильный окислитель, активный восстановитель, перманганат калия в кислотной среде более сильный окислитель, чем в щелочной среде. Но ведь эта оценка только качественная. Можно ли количественно охарактеризовать силу той или иной окислительно-восстановительной пары? Такая величина существует и называется **окислительно-восстановительным потенциалом** (φ). Значения окислительно-восстановительных потенциалов приведены в таблице 11. Чем больше эта величина, тем более сильным окислителем является окисленная форма элемента (соответственно восстановительная способность восстановленной формы мала). И наоборот, те пары, у которых окислительно-восстановительный потенциал более отрицателен, являются хорошими восстановителями (в низших степенях окисления). Самым сильным окислителем является молекулярный фтор (строка 26), наиболее активные восстановители — щелочные и щелочно-земельные металлы (строки 27—33). Как можно использовать значения окислительно-восстановительных потенциалов?

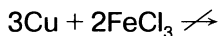
Во-первых, они показывают *возможность и направление протекания* ОВР. Например, способна ли медь вытеснять железо из раствора хлорида железа(II) по схеме



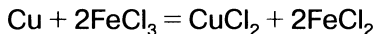
Такой процесс невозможен, поскольку окислительно-восстановительный потенциал пары Fe^{2+}/Fe ($-0,473$ В) меньше, чем пары Cu^{2+}/Cu ($+0,345$ В). А вот в обратном направлении реакции протекает:



Аналогично невозможно вытеснение железа медью из раствора хлорида железа(III):



поскольку окислительно-восстановительный потенциал пары Fe^{3+}/Fe ($-0,058$ В) меньше, чем меди. Однако медь с хлоридом железа(III) все-таки реагирует! Обратите внимание, что потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($+0,771$ В) больше, чем пары Cu^{2+}/Cu ($+0,345$ В). Взаимодействие будет протекать в соответствии с уравнением



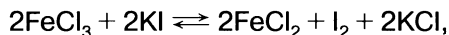
Во-вторых, по величине φ можно *определять константу равновесия* окислительно-восстановительного процесса.

Предположим, мы смешали растворы хлорида железа(III) и иодида калия. Величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($+0,771$ В) больше, чем пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ($+0,536$ В), поэтому возможно протекание реакции

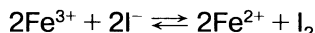


В результате реакции появляется новый окислитель (I_2) и новый восстановитель (Fe^{2+}). По мере уменьшения концентрации исходных ве-

ществ скорость прямой реакции уменьшается. В то же время возрастает концентрация I_2 и $FeCl_2$, между которыми протекает обратная реакция. Как и в любом обратимом процессе, через некоторый промежуток времени наступает состояние химического равновесия, скорость прямой реакции становится равна скорости обратной. В уравнении реакции следует ставить стрелки обратимости:



или в ионном виде



Равновесное состояние системы описывается константой равновесия, имеющей вид

$$K = \frac{[Fe^{2+}]^2[I_2]}{[Fe^{3+}]^2[I^-]^2}.$$

Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции связана с окислительно-восстановительными потенциалами логарифмическим уравнением

$$\ln K = \frac{n \cdot F(\varphi_{ок}^0 - \varphi_{восст}^0)}{RT},$$

где n — число отданных или принятых электронов; F — число Фарадея (96 500 Кл/моль); φ^0 — стандартные окислительно-восстановительные потенциалы окислителя и восстановителя; R — универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль · К); T — абсолютная температура.

Рассчитаем константу равновесия данной обратимой окислительно-восстановительной реакции при стандартных условиях:

$$\ln K = \frac{2 \cdot 96\,500 \cdot (0,771 - 0,536)}{8,314 \cdot 298} = 18,3, \quad K = e^{18,3} = 8,86 \cdot 10^7.$$

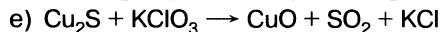
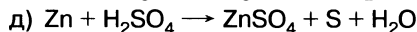
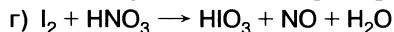
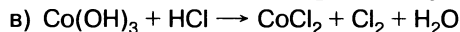
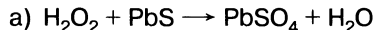
Большое значение константы свидетельствует о том, что равновесие в реакции практически полностью смещено вправо.

У нас остался открытым один вопрос: откуда берутся значения окислительно-восстановительных потенциалов, приведенные в таблице 11? Как их измеряют или рассчитывают? Об этом мы расскажем на следующих страницах учебника.

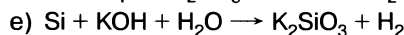
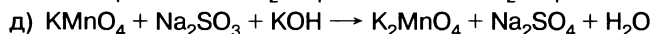
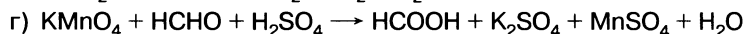
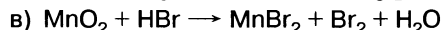
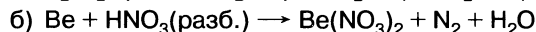
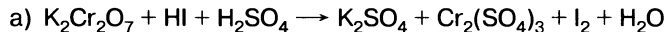
В рамках одного параграфа невозможно рассмотреть все многообразие окислительно-восстановительных реакций. Но их значение в химии, технологии, повседневной жизни человека трудно переоценить. Они лежат в основе получения металлов и сплавов, водорода и галогенов, щелочей и лекарственных препаратов. С ОВР тесно связаны функционирование биологических мембран, процессы дыхания и пищеварения. Без понимания сущности и механизмов протекания окислительно-восстановительных реакций невозможно представить себе работу химических источников тока (аккумуляторов и батареек), получение защитных покрытий и т. д. Прикладной аспект окислительно-восстановительных реакций изучает очень важный раздел химии — электрохимия, знакомство с которой вас ждет в следующем параграфе.



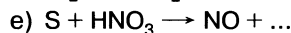
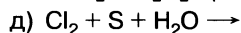
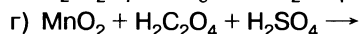
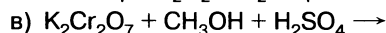
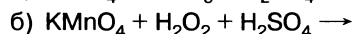
1. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций.



2. Методом ионно-электронного баланса расставьте коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций.



3. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, при необходимости воспользуйтесь таблицей 11.



4. Возможно ли протекание следующих окислительно-восстановительных реакций при стандартных условиях:

а) окисление манганата калия до перманганата хлором;

б) выделение водорода при взаимодействии кадмия с соляной кислотой;

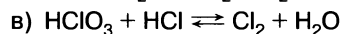
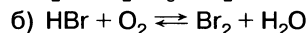
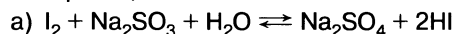
в) вытеснение кобальта металлическим никелем из раствора хлорида кобальта(II);

г) окисление фторид-анионов до свободного фтора перманганатом калия в кислотной среде;

д) окисление хлорида железа(II) до хлорида железа(III) пероксидом водорода в присутствии соляной кислоты?

Составьте уравнения возможных реакций.

5. Методом ионно-электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнениях приведенных окислительно-восстановительных реакций.



Рассчитайте константы равновесия этих процессов.

§ 23. Электрохимические процессы

ЭЛЕКТРОЛИЗ

При протекании окислительно-восстановительных реакций происходит переход электронов от одной частицы (атома, молекулы или иона) к другой, от восстановителя к окислителю. Вы уже знакомы с основными типами окислителей и восстановителей, приведенными в таблицах 9 и 10. Но обратите внимание: в обеих таблицах в качестве самого сильного окислителя и восстановителя фигурирует электрический ток! Это означает, что отобрать у частицы электрон может не только другая частица, но и положительно заряженный электрод. И наоборот, получить электрон восстанавливающийся атом вполне может от отрицательного заряженного электрода. Действительно, увеличивая положительный заряд анода, можно добиться того, что он оторвет электроны даже у частиц, которые удерживают их очень прочно. А на катоде — отрицательно заряженном электроде, напротив, создается избыток электронов, отталкивающих друг от друга. Пытаясь вырваться из этой тесноты, они готовы «сбежать» на любую частицу, способную их принять.

Для того чтобы переход электронов от вещества к электродам был возможен, вещество должно проводить электрический ток. Электропроводностью обладают растворы или расплавы электролитов.

Известно, что все проводники электрического тока делятся на проводники первого рода и проводники второго рода. В проводниках первого рода (чаще всего металлах и сплавах) заряд переносят электроны — заряженные частицы, движение которых упорядочивает внешнее электрическое поле. В проводниках второго рода — растворах или расплавах электролитов, — в электрическом поле упорядоченно движутся ионы, направление движения которых определяет их заряд (рис. 37).

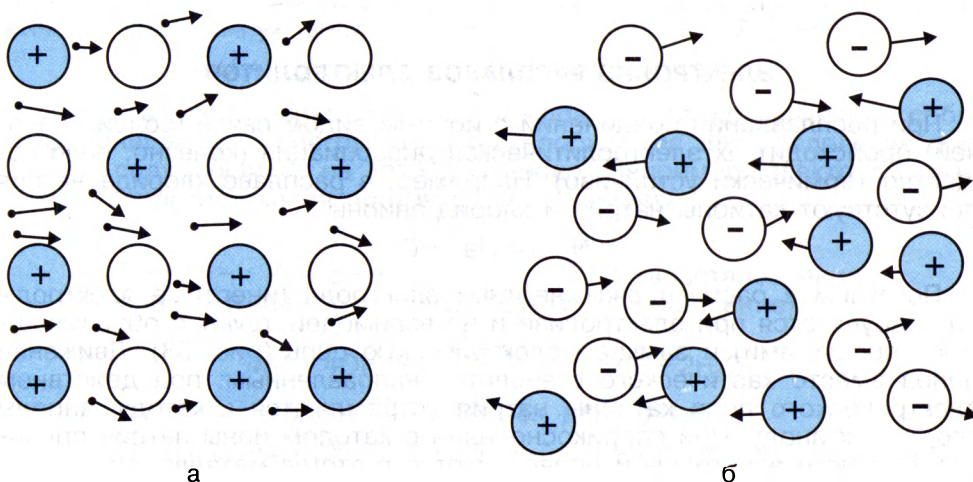



Рис. 37. Электрический ток в проводниках первого (а) и второго (б) рода

Казалось бы, разница невелика. Но в проводниках первого рода электроны перемещаются между атомами и катионами металла, которые лишь колеблются около положения равновесия. В проводниках второго рода — электролитах — заряд при протекании электрического тока переносят ионы — частички самого вещества. Не ток (в привычном понимании поток электронов) протекает в веществе, а само вещество движется, течет, подталкиваемое электрическим полем. Притом частички этого вещества — катионы и анионы — устремляются в разные стороны. Ионы, имеющие положительный заряд, направляются к отрицательному заряженному **катоду** (поэтому их и называют «**катодные ионы**» — катионы), а отрицательные ионы движутся к положительно заряженному **аноду** («**анодные ионы**» — анионы).

Рано или поздно ионы достигают поверхности электродов и разряжаются, изменяют свой заряд. Происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой образуются новые вещества.

 Окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при пропускании постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов, называют **электролизом**.

Чем отличается электролиз от обычных окислительно-восстановительных реакций?

Первое отличие очевидно: и окислителем, и восстановителем при электролизе является электрический ток. Второе различие очень важно: процессы окисления и восстановления разделены в пространстве, они совершаются не при контакте частиц друг с другом, а при соприкосновении с электродами электрической цепи.

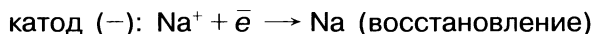
Давайте вспомним, как составляют уравнения электролиза расплавов и растворов электролитов.

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При расплавлении соединений с ионным видом связи (солей, щелочей) происходит их электролитическая диссоциация (конечно, если вещество термически устойчиво). Например, в расплаве хлорида натрия присутствуют катионы натрия и хлорид-анионы:



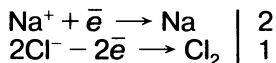
Погрузим в расплав два инертных электрода (инертные электроды не разрушаются при электролизе и не взаимодействуют с образующимися продуктами) и замкнем электрическую цепь (рис. 38). Движение ионов вместо хаотического становится направленным: под действием электрического поля катионы натрия устремляются к катоду, анионы хлора — к аноду. При соприкосновении с катодом ионы натрия принимают от него электроны и превращаются в атомы металла:



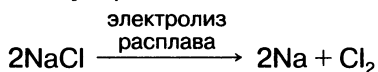
На аноде происходит окисление ионов хлора:

анод (+): $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$ (окисление)

Для того чтобы составить суммарное уравнение электролиза, суммируем левые и правые части происходящих на электродах полуреакций:



Объединяя катионы и анионы, превращаем ионное уравнение электролиза в молекулярное:

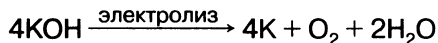
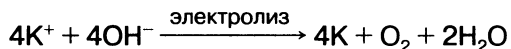
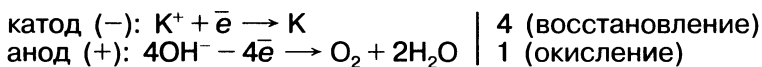


В результате процесса на катоде образуется металлический натрий, на аноде выделяется газообразный хлор. Обратите внимание, что под действием электрического тока протекает окислительно-восстановительная реакция, которая самопроизвольно не протекает. Именно поэтому над стрелкой в уравнении реакции обязательно нужно указать условие протекания процесса — электролиз.

Вы знаете, что ионы Na^+ являются очень слабыми окислителями. Составить катионы натрия принять электроны можно только в том случае, если разность потенциалов катода и анода составит 4,07 В. Как рассчитать эту величину? Необходимо воспользоваться таблицей 11 и из окислительно-восстановительного потенциала анода $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ (+ 1,36 В) вычесть аналогичную величину для пары Na^+/Na (– 2,71 В):

$$U = \varphi_{\text{анода}} - \varphi_{\text{катода}} = 1,36 - (-2,71) = 4,07 \text{ В}$$

Зачем в электролизере нужна диафрагма, представляющая собой полупроницаемую перегородку? Она необходима для разделения продуктов, получающихся на катоде и аноде. Например, электролиз расплава гидроксида калия протекает по уравнению



На катоде выделяется металлический калий, на аноде — кислород и вода. Полупроницаемая диафрагма предохраняет щелочной металл от контакта с водой, разделяет катодное и анодное пространство.

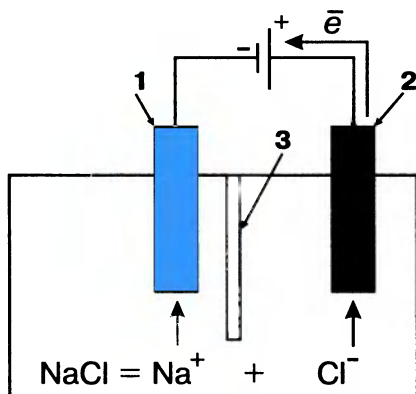


Рис. 38. Схема электролиза расплава хлорида натрия:

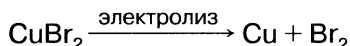
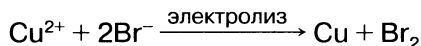
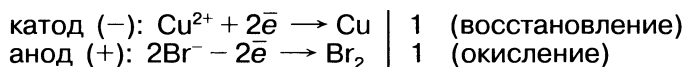
1 — катод, 2 — анод, 3 — диафрагма

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ИНЕРТНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

В растворах электролитов, помимо катионов и анионов, содержатся молекулы воды, которые в ряде случаев не остаются безразличными к наличию электрического заряда на электродах. Рассмотрим процессы, протекающие на катоде и аноде при электролизе солей различных типов.

1. Бромид меди(II) при растворении в воде диссоциирует в соответствии с уравнением $\text{CuBr}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Br}^-$

Поместим в раствор два электрода, соединенные с источником постоянного тока, выключателем и реостатом. Замкнем цепь и будем постепенно увеличивать напряжение. К катоду устремятся положительно заряженные ионы меди, к аноду — хлорид-анионы. В тот момент, когда разность потенциалов достигнет значения 0,73 В (но не ранее!), на электродах начнут протекать окислительно-восстановительные реакции:



Вы уже знаете, как рассчитать разность потенциалов, необходимую для протекания электролиза:

$$U = \varphi_{\text{анода}} - \varphi_{\text{катода}} = 1,07 - 0,34 = 0,73 \text{ В}$$

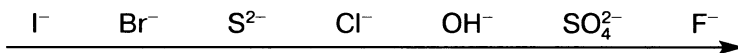
В данном случае наличие в системе воды никак не отражается ни на уравнении электролиза, ни на его продуктах.

Попытки «сдвинуть» потенциал электрода, например катода, в более отрицательную область будут тщетны, пока концентрация электролита достаточно высока. Ведь, чем больше электронов в единицу времени будет поступать на катод из внешней цепи, тем больше ионов меди будет восстанавливаться за то же время, а потенциал останется без изменения. Попытки увеличить разность потенциалов приведут лишь к возрастанию силы тока, т. е. числа электронов, пересекающих границу электрод—электролит за единицу времени. Напрашивается аналогия: увеличение числа электропоездов, курсирующих между пунктами А и Б, может увеличить число перевезенных пассажиров, но никак не приблизит пункты А и Б друг к другу. Следовательно, *восстановлению (окислению) каждого вида ионов соответствует свой электродный потенциал*. В процессе электролиза этот потенциал будет практически постоянным, попытки изменить его повлияют лишь на силу тока.

Что произойдет, если в водном растворе будут содержаться катионы различных металлов, например меди и никеля? Первыми на катоде будут восстанавливаться катионы металла, обладающего большим значением окислительно-восстановительного потенциала, т. е. катионы меди. Лишь после полного их осаждения на катоде и при увеличении раз-

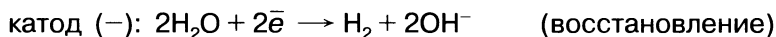
ности потенциалов между электродами начнут восстанавливаться катионы никеля: $\varphi^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ В}$.

Аналогичная ситуация складывается и с окислением различных анионов на положительно заряженном электроде. Из таблицы 15 видно, что их способность к окислению уменьшается в ряду:



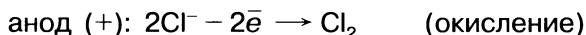
2. Рассмотрим электролиз водного раствора хлорида натрия, диссоциирующего по уравнению $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Натрий — щелочной металл, его окислительно-восстановительный потенциал очень мал ($-2,71 \text{ В}$). Попытаемся добиться восстановления ионов натрия на катоде, постепенно понижая его потенциал. Но как только он достигнет значения $-0,83 \text{ В}$ (см. табл. 11, строка 6), полярные молекулы воды не выдерживают воздействия электрического поля и начинают сами восстанавливаться на катоде!



До достижения потенциала восстановления катионов натрия еще далеко, они остаются в растворе, не претерпевая изменений при протекании электрического тока.

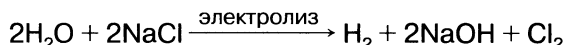
На аноде при этом окисляются хлорид-анионы:



Суммируем катодные и анодные процессы (число отданных и принятых электронов в обеих полуреакциях одинаково):



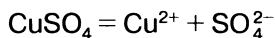
Для превращения ионного уравнения электролиза в молекулярное в левую и правую части необходимо добавить по два катиона натрия:



Итак, в результате электролиза водного раствора хлорида натрия на катоде выделяется водород, на аноде — хлор, в растворе образуется гидроксид натрия. Не правда ли, удивительно? Из самого дешевого и распространенного сырья (воды и поваренной соли) под действием электрического тока образуются ценнейшие продукты химической промышленности!

Очевидно, что катионы металлов, потенциал восстановления которых меньше, чем у воды, из водных растворов при электролизе не восстанавливаются. Это катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, бериллия, магния, алюминия, марганца. Вместо них происходит восстановление воды с выделением на катоде газообразного водорода.

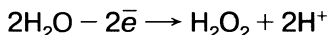
3. Рассмотрим процессы, протекающие на электродах при пропускании электрического тока через раствор сульфата меди(II). В водном растворе данная соль легко диссоциирует:



Будут ли на катоде восстанавливаться ионы меди Cu^{2+} ? Да, поскольку их потенциал выше, чем у воды:

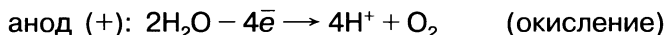


К аноду устремляются отрицательно заряженные ионы SO_4^{2-} . Однако их окисление возможно только при очень высоком положительном потенциале анода, в то время как при значении потенциала, равном +1,77 В начинается процесс окисления воды (см. табл. 11, строка 7):

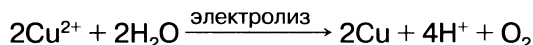


Образующийся пероксид водорода сразу разлагается на воду и кислород: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

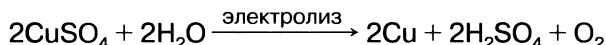
Поэтому суммарное уравнение анодной полуреакции часто записывают так:



Просуммировав катодный и анодный процессы с учетом числа отданных и принятых электронов, запишем ионное уравнение электролиза:



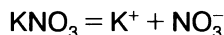
Учитывая присутствие сульфат-анионов в растворе, составим молекулярное уравнение:



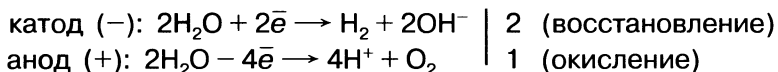
На катоде осаждается металлическая медь, на аноде выделяется кислород, а в прианодном пространстве накапливается серная кислота.

Итак, анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^-), а также фторид-анионы при электролизе водных растворов солей (и кислот) на аноде не окисляются. Вместо них происходит окисление воды по суммарному уравнению, которое необходимо обязательно запомнить: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$

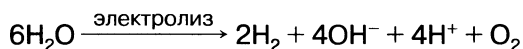
4. В качестве модели для иллюстрации последнего случая электролиза растворов выберем соль, состоящую из катиона щелочного металла и аниона кислородсодержащей кислоты, например нитрат калия:



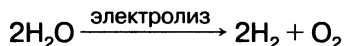
Ни катион калия, ни нитрат-анион в присутствии воды не могут участвовать в окислительно-восстановительных процессах на электродах. Восстанавливается на катоде и окисляется на аноде вода:



Суммарное ионное уравнение имеет вид



Молекулярное уравнение электролиза



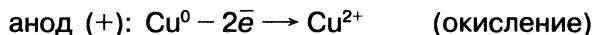
Совсем неожиданное уравнение электролиза водного раствора нитрата калия, в котором нет формулы нитрата калия! По сути это уравнение электролиза воды. И тем не менее соль выполняет в процессе свою роль: она придает раствору электропроводность, без чего процесс электролиза осуществлялся бы значительно медленнее.

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С АКТИВНЫМ АНОДОМ

Предположим, что мы проводим электролиз раствора бромида никеля, используя в качестве электродов медные пластины. Понизив потенциал катода, мы достигнем значения $-0,23$ В, при котором начинается восстановление катионов Ni^{2+} . Материал катода никак не повлияет на восстановление никеля, ведь металлическая медь — это восстановленная форма металла и принимать электроны не может:



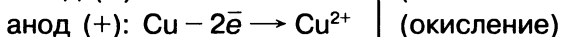
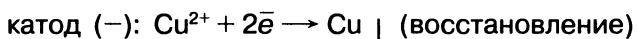
Поляризуя анод, т. е. смещая его потенциал до значения $1,07$ В, необходимого для окисления бромид-ионов, нельзя миновать значения $+0,34$ В — равновесного потенциала окисления меди до ионов Cu^{2+} . При этом значении потенциала атомы меди, из которой сделан анод, будут отдавать электроны во внешнюю цепь и переходить в раствор в виде ионов, т. е. окисляться:



До тех пор пока вся медь анода не растворится, попытки повысить его потенциал и добиться окисления бромид-анионов будут безуспешными. Попробуем составить ионное и молекулярное уравнения электролиза:



Обратите внимание, какие чудеса творит электрический ток в процессах электролиза: менее активный металл — медь — вытесняет более активный металл — никель из раствора соли! А теперь представьте, что мы подвергаем электролизу с медными электродами раствор сульфата меди(II). Суммарное уравнение будет совсем необычным:



Растворяя медный анод, мы осаждаем медь на катоде! Так очищают металлы от примесей (*рафинируют*). Если в качестве анода использовать медь, содержащую примеси, то после перехода металла в раствор на катоде будут восстанавливаться только катионы меди, а масса электрода будет увеличиваться за счет осаждения высокочистого металла.

Подведем итог рассмотрению процессов электролиза водных растворов электролитов.

Процесс на катоде определяется положением катиона электролита в электрохимическом ряду напряжений металлов (табл. 12).

- Если катион электролита расположен в ряду напряжений до марганца включительно, то на катоде восстанавливается вода с выделением газообразного водорода; катионы металла при этом остаются в растворе.
- При электролизе растворов солей от цинка до свинца на катоде восстанавливаются катионы металла. В реальных условиях при проведении электролиза со значительной силой тока (как говорят, в неравновесных условиях) на катоде может одновременно восстанавливаться и вода.
- Если катионы электролита находятся в ряду напряжений после водорода, на катоде восстанавливается только металл.

Процесс на аноде зависит от материала, из которого он изготовлен (табл. 13).

Таблица 12

Катодные процессы при электролизе

L	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Hg	Ag	Au
Li ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	Au ³⁺
M ⁿ⁺ не восстанавливается 2H ₂ O + 2ē → H ₂ + 2OH ⁻							M ⁿ⁺ + nē → M ⁰ 2H ₂ O + 2ē → H ₂ + 2OH ⁻					M ⁿ⁺ + nē → M ⁰				
<div>+ nē →</div> <div>усиление окислительных свойств катионов (способности принимать электроны)</div>																

Таблица 13

Анодные процессы при электролизе

Анод	Кислотный остаток Ac ^{m-} (от англ. <i>acid</i> — кислота)	
	Бескислородный	Кислородсодержащий
Растворимый	Окисление металла анода: M ⁰ (анод) – nē → M ⁿ⁺ (раствор)	
Нерастворимый	Окисление аниона (кроме фторида) Ac ^{m-} – mē → Acē	В щелочной среде: 4OH ⁻ – 4ē → O ₂ + 2H ₂ O В кислотной и нейтральной средах: 2H ₂ O – 4ē → O ₂ + 4H ⁺

Если *анод активный* (железо, цинк, медь, серебро и другие металлы, которые окисляются в процессе электролиза), то независимо от природы аниона окисляется металл анода.

Если *анод инертный* (графит, платина, золото), то при электролизе растворов солей бескислородных кислот (кроме фторидов) на аноде идет процесс окисления аниона. При электролизе фторидов и солей кислородсодержащих кислот на аноде окисляется вода с выделением газообразного кислорода.

Мы убедились в том, что электрический ток может оказаться причиной протекания самых разнообразных реакций. А нельзя ли осуществить обратное: получить электрический ток за счет окислительно-восстановительных процессов? Положительный ответ на этот вопрос открыл новую эру в истории человечества — эру широкого использования химических источников тока.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Число частиц, восстанавливающихся при электролизе на катоде, однозначно связано с числом окисляющихся частиц на аноде. Конечно, их связывает число отданных или принятых электронов. Для того чтобы восстановить на катоде 1 моль ионов серебра Ag^+ , потребуется 1 моль электронов, т. е. $6,022 \cdot 10^{23}$ таких частиц. Суммарный заряд 1 моль электронов равен:

$$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \approx 96\,500 \text{ Кл/моль}$$

Знакомое число? Конечно, это число Фарадея F . Следовательно, для получения на катоде 108 г (1 моль) металлического серебра необходимо пропустить через раствор его соли количество электричества, равное числу Фарадея.

Заменим в растворе нитрат серебра на нитрат меди(II) и также пропустим через раствор 96 500 Кл электричества, т. е. 1 моль электронов. Сколько меди при этом выделится на катоде? Учитывая, что для восстановления каждого двухзарядного иона Cu^{2+} требуется не один, а два электрона, количество выделившейся меди составит 0,5 моль, или $M(\text{Cu})/2 = 64/2 = 32 \text{ г}$.

А если катион металла имеет заряд $3+$, например Fe^{3+} ? Один моль электронов сможет восстановить $1/3$ моль Fe , или $56/3 = 18,7 \text{ г}$.

Отношение молярной массы вещества к числу отданных или принятых в окислительно-восстановительной реакции электронов есть не что иное, как **молярная масса эквивалента** вещества (г/моль):

$$M_{\text{экв}} = \frac{M}{n},$$

где n — число отдаваемых или принимаемых электронов.

Мы отметили важную закономерность: 1 моль электронов (или количество электричества, равное числу Фарадея) соответствует выделению на электроде эквивалентной массы вещества.

Предположим, что количество электричества, которое потребовалось на электролиз, больше или меньше числа Фарадея. Естественно, во

столько же раз увеличится или уменьшится масса выделяющихся на электродах веществ. Если проводить процесс при постоянной силе тока I , то рассчитать количество электричества Q можно по формуле

$$Q = I \cdot t,$$

где Q — количество электричества, Кл; I — сила тока, А; t — время, с.

Теперь попробуем объединить все наши рассуждения в единый закон. Масса вещества, выделяющегося на электроде, прямо пропорциональна силе тока и времени проведения электролиза:

$$m = \frac{M_{\text{эвб}} \cdot I \cdot t}{F}, \text{ или } m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F}.$$

Мы вывели обобщенный **закон электролиза**, который позволяет рассчитать массу вещества, полученного при электролизе, или параметры проведения процесса: силу тока и время. Правда, несколько раньше нас, а именно в 1836 г., данное уравнение получил выдающийся английский физик и химик М. Фарадей. Этот закон называют **объединенным законом Фарадея**.

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

В 1791 г. в Болонье вышло в свет сочинение профессора анатомии Л. Гальвани, в котором автор поведал об удивительном явлении: конвульсивном сокращении мышц препарированной лягушки при соприкосновении с двумя различными металлами. Пораженный результатами опытов, Гальвани пришел к выводу о существовании особого рода «животного электричества», подобного тому, что уже было известно у электрических рыб, например у скатов. Но не всем опытам Гальвани мог дать объяснение. Например, оставалось непонятным, почему лапки лягушек по-разному сокращались в зависимости от того, каких металлов касались позвоночник и нервы на лапках.

Знаменитый итальянский физик А. Вольта, заинтересовавшись опытами Гальвани, проверил их, но пришел к принципиально другим выводам. Вольта понял, что ни о каком «животном электричестве» говорить не приходится и что лапки лягушек (как и многие другие ткани животных) выступали лишь в роли чувствительных приборов, регистрировавших наличие электрического тока. Он доказал на опыте, что электризация происходит при соприкосновении двух различных металлов, и пришел к своему самому важному изобретению — принципиально

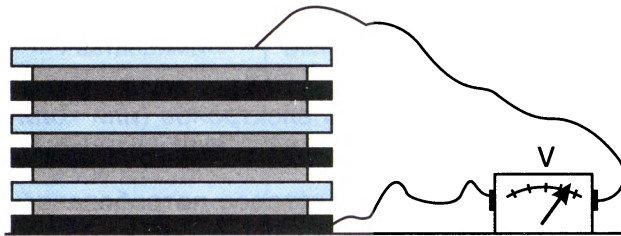


Рис. 39. Вольтов столб

новому источнику тока. Его называли «вольтов столб» (рис. 39). По сути он представлял собой батарею гальванических элементов.

Гальваническими элементами называют химические источники электрического тока.

Гальванические элементы открыли невиданные ранее возможности получения электрического тока за счет протекания химических реакций.

Спустя несколько лет русский физик В. В. Петров впервые получил электрическую дугу (вольтову дугу) с помощью огромного вольтова столба, состоящего из 4200 медных и цинковых пластин, между которыми находились пропитанные щелочью фетровые прокладки. В начале XIX в. английский электрохимик Г. Дэви с помощью вольтова столба провел электролиз воды, доказав, что в ее состав входят водород и кислород, а также впервые получил в чистом виде калий, натрий, кальций, магний и барий электролизом расплавов их соединений.

Устройство вольтова столба было усовершенствовано в 1836 г. английским исследователем Дж. Даниэлем и русским ученым Б. С. Якоби. Их медно-цинковый гальванический элемент, названный элементом Даниэля—Якоби, представлял собой цинковую и медную пластины, погруженные соответственно в растворы сульфата цинка и сульфата меди, разделенные пористой перегородкой (рис. 40).

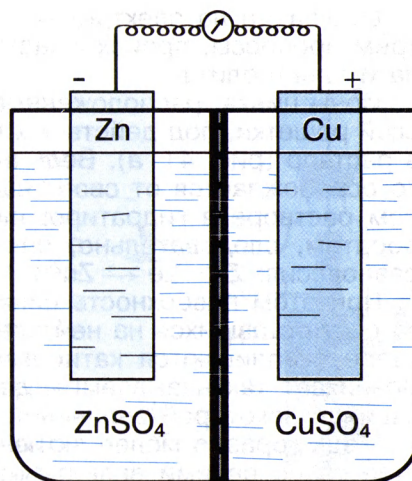
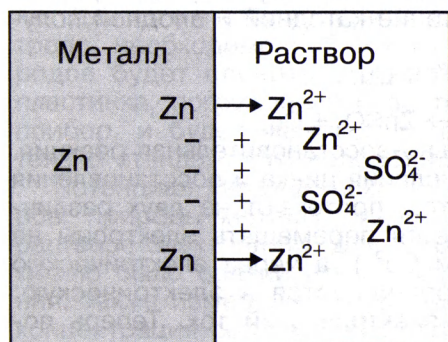
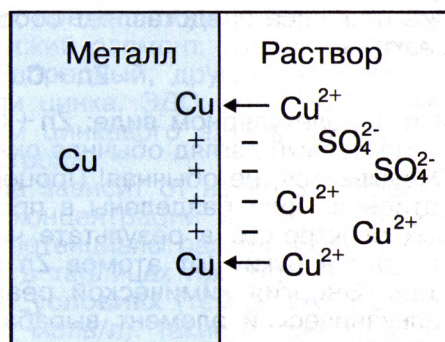


Рис. 40. Гальванический элемент Даниэля—Якоби



а



б

Рис. 41. Двойной электрический слой на границе раздела двух фаз: Zn— раствор $ZnSO_4$ (а); Cu — раствор $CuSO_4$ (б)

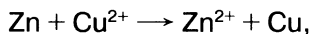
Откуда же на электродах возникает разность потенциалов? Рассмотрим процессы, происходящие на границе раздела двух фаз — металла и электролита.

Ионы цинка, расположенные в поверхностном слое его кристаллической решетки, под действием полярных молекул воды могут переходить в раствор (рис. 41, а). Ведь цинк достаточно активный металл, он легко освобождается от своих валентных электронов, превращаясь в водном растворе в гидратированные катионы. Понятно, что этот процесс обратим, следовательно, он протекает до установления химического равновесия: $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$.

При этом поверхность цинковой пластины заряжается отрицательно за счет оставшихся на ней электронов. Вблизи пластины в водном растворе скапливаются катионы цинка, имеющие положительный заряд. Возникает так называемый *двойной электрический слой*, характеризующийся некоторой величиной разности потенциала.

Медь гораздо менее активный металл и не так легко, как цинк, расстается со своими валентными электронами. При погружении медной пластинки в раствор сульфата меди отдельные катионы Cu^{2+} могут осаждаться на поверхности пластинки, достраивая кристаллическую решетку металла. При этом пластинка заряжается положительно, а вблизи ее поверхности скапливаются отрицательно заряженные сульфат-анионы (рис. 41, б). Этот обратимый процесс также достигает равновесия с образованием двойного электрического слоя, характеризующегося некоторым значением потенциала: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$.

Если цинковую и медную пластинки соединить между собой, включенный в такую цепь вольтметр сразу же покажет наличие электрического тока. Поток электронов от цинковой пластинки (отрицательно заряженного электрода — анода) устремится к медной (положительному электроду — катоду)¹. Равновесие на границе раздела металл — электролит будет нарушено: цинковая пластинка начнет интенсивно окисляться, поставляя электроны на медную пластинку, на которой будут восстанавливаться катионы меди из раствора. Суммарное уравнение процесса представляет собой сочетание катодной и анодной полуреакций



или в молекулярном виде: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$.

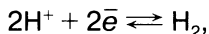
На первый взгляд обычная окислительно-восстановительная реакция. Оказывается, не обычная! Процессы окисления цинка и восстановления катионов меди разделены в пространстве, протекают на двух различных электродах, в результате чего удается перемещать электроны не «из рук в руки» (от атомов Zn к ионам Cu^{2+}), а через электрическую цепь. Энергия химической реакции превращается в электрическую, гальванический элемент вырабатывает электрический ток. Теперь по-

¹ В электрохимических реакциях электрод, на котором происходит процесс восстановления, всегда называют катодом, а электрод, на котором происходит процесс окисления, — анодом. Таким образом, знаки зарядов катода и анода в гальваническом элементе противоположны знакам зарядов катода и анода в электролизере.

нятно, почему сокращались мышцы влажных лягушачьих лапок, касаясь двух разнородных металлов — меди и железа.

Абсолютную величину потенциала двойного электрического слоя, а следовательно, и потенциал каждого из электродов в гальваническом элементе измерить невозможно. Возможно лишь измерение *разности потенциалов*, возникающей при соединении в электрическую цепь двух электродов, погруженных в растворы электролитов. Эта разность потенциалов представляет собой не что иное, как ЭДС (электродвижущую силу) гальванического элемента.

Как же сравнивать потенциалы различных электродов? Для этого необходимо выбрать точку отсчета, т. е. электрод, с потенциалом которого сравнивают потенциалы всех остальных электродов. В качестве электрода сравнения химики выбрали так называемый **стандартный водородный электрод** (рис. 42). Он представляет собой пористую платиновую пластинку, покрытую слоем очень тонкого порошка платины (платиновой черни) для увеличения площади поверхности. Пластика погружена в раствор кислоты с концентрацией катионов водорода H^+ 1 моль/л и омывается газообразным водородом под давлением 1 атм при температуре 25 °С (298 К). На стандартном водородном электроде протекает окислительно-восстановительная реакция



т. е. устанавливается равновесие между газообразным водородом и катионами H^+ .

Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю. Для того чтобы измерить потенциал, предположим, цинкового электрода, необходимо собрать гальванический элемент. Одним из электродов будет служить стандартный водородный, другим — цинковая пластинка, погруженная в раствор соли цинка. ЭДС, которую покажет прибор, и будет являться потенциалом цинкового электрода относительно стандартного водородного электрода.

Потенциал металлического электрода зависит от нескольких факторов: природы металла, температуры, концентрации ионов металла в растворе электролита. Для того чтобы потенциалы различных металлов можно было сравнивать между собой, в таблицах приводят их значения, также измеренные в **стандартных условиях** (температура 298 К, концентрация соответствующего иона 1 моль/л). Такие потенциалы называют **стандартными электродными потенциалами** металлов.

В гальваническом элементе, составленном из стандартных цинкового и водородного электродов, первый будет выполнять роль анода, на нем будет протекать реакция окисления цинка. Гальванометр покажет

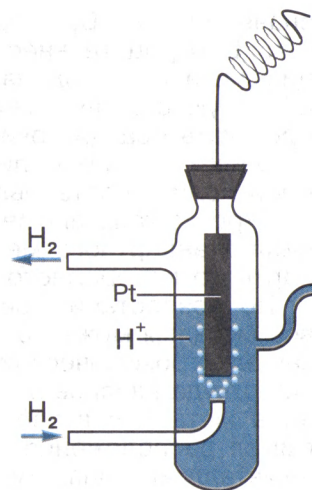


Рис. 42. Устройство стандартного водородного электрода

значение 0,76 В, следовательно, потенциал цинкового электрода на 0,76 В отрицательнее водородного и равен – 0,76 В. Если заменить цинковый электрод на медный, стрелка прибора будет отклоняться в обратную сторону. Анодом станет водородный электрод, на нем будет протекать реакция окисления водорода: $\text{H}_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+$

Электроны по цепи перетекают на медный электрод, на котором происходит восстановление катионов меди: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$

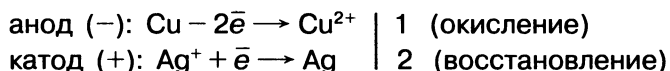
Стрелка гальванометра отклонится до отметки 0,34 В. Значит, потенциал стандартного медного электрода на 0,34 В положительнее стандартного водородного электрода, принятого за точку отсчета.

По возрастанию величины стандартного электродного потенциала все металлы можно распределить в ряд, который вам хорошо известен как электрохимический ряд напряжений (или активности) металлов. Так вот откуда взялись значения окислительно-восстановительных потенциалов металлов в таблице 11 (строки 27—52)! Наконец стал понятен смысл расположения металлов в ряду напряжений. И водород, будучи металлом, попал туда совсем не случайно.

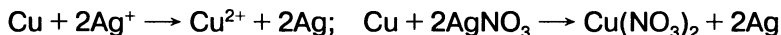
Теперь мы имеем возможность рассчитать ЭДС гальванического элемента, составленного из двух любых стандартных металлических электродов. Для этого из потенциала катода нужно вычесть потенциал анода. Например, элемент Даниэля—Якоби будет обладать ЭДС

$$E^0 = \varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

Теперь предположим, мы собрали стандартный гальванический элемент из медной и серебряной пластин, погруженных соответственно в растворы нитратов меди(II) и серебра. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал меди меньше, чем серебра. Следовательно, в гальваническом элементе медная пластина будет окисляться (это анод), а на серебряной будут восстанавливаться ионы серебра (катод):



Ионное и молекулярное уравнения химической реакции, протекающей при работе данного гальванического элемента, следующие:



ЭДС такого гальванического элемента равна:

$$E^0 = \varphi^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,80 - 0,34 = 0,46 \text{ В}$$

Измерить потенциал электрода из металла, погруженного в раствор собственной соли, легко. Однако в таблице 11 приведены также потенциалы окислительно-восстановительных пар, состоящих только из ионов, например $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ и др. Их определяют так: в раствор, содержащий по 1 моль/л каждого из ионов, при температуре 298 К погружают платиновую сетку. Платина не окисляется и не восстанавливается в растворах электролитов, она служит лишь для передачи электронов от ионов раствора во внешнюю электрическую цепь или

наоборот. При этом на платине возникает потенциал, который и принимают за окислительно-восстановительный потенциал пары, находящейся в растворе.

Рассказ о перспективах электрохимии — в следующем параграфе.



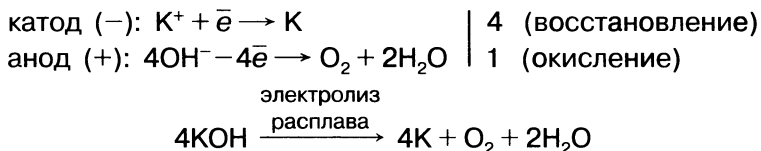
1. Составьте уравнения процессов, протекающих на электродах, а также суммарные уравнения электролиза расплавов бромида калия, хлорида кальция и гидроксида натрия.
2. Напишите уравнения электролиза с инертными электродами растворов следующих веществ: а) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; б) K_2S ; в) Li_2SO_4 ; г) FeCl_3 ; д) $\text{Ba}(\text{OH})_2$; е) HBr .
3. Имеется раствор смеси нитратов свинца(II), хрома(III) и серебра. В какой последовательности катионы металлов будут восстанавливаться на катоде? Почему?
4. Составьте уравнения электролиза с медными электродами растворов следующих веществ: а) HCl ; б) CuCl_2 ; в) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.
5. При электролизе водного раствора нитрата серебра масса катода увеличилась на 2,7 г. Какую массу оксида этилена можно получить из газа, выделившегося на инертном аноде, и этилена?
6. Навеску бронзы массой 1,246 г растворили в азотной кислоте, полученный раствор подвергли электролизу с платиновыми электродами при потенциале катода 0,34 В. Масса катода увеличилась на 0,972 г. Определите массовую долю меди в бронзе.
7. Какое время потребуется на электролиз 210 мл раствора сульфата никеля с концентрацией 0,01 моль/л при силе тока 10 А для полного осаждения металла на платиновом катоде?
8. Лист железа размером 140×80 см, соединенный с отрицательным полюсом источника тока, погрузили в ванну с раствором сульфата цинка и провели электролиз в течение 4,5 мин при силе тока 2 кА. Определите толщину цинкового покрытия, если плотность металлического цинка $7,1 \text{ г/см}^3$.

§ 24. Практическое значение электрохимии

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВ

Действием электрического тока на растворы и расплавы электролитов можно осуществлять многие практически важные процессы.

Катодное восстановление металлов является важным, а порой единственно возможным способом получения некоторых металлов. Получение калия этим способом отражают уравнения катодного и анодного процессов и суммарное уравнение реакции



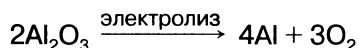
Получение металлов электролизом их соединений широко используют в современной металлургии. Практически весь алюминий в настоящее время получают электролизом оксида алюминия Al_2O_3 , содержащегося в глиноземе и бокситах. Кристаллическая решетка оксида алюминия состоит из сильно поляризованных атомов алюминия и кислорода, силы притяжения между которыми весьма велики. Это обуславливает высокую температуру плавления оксида алюминия — около 2050°C . Из-за сложности в достижении такой высокой температуры и энергоемкости процесса алюминий долгое время относили к числу очень дорогих металлов.

На Парижской выставке 1855 г. алюминий демонстрировали как самый редкий металл. Он был тогда чуть ли не в десять раз дороже золота. Даже после того как французский химик А. Девиль разработал приемлемый химический способ получения довольно чистого алюминия, стоимость его оставалась высокой. Достаточно сказать, что из алюминия была сделана и торжественно подарена сыну Наполеона III погремушка. Великому русскому химику Д. И. Менделееву в знак признания его заслуг в Великобритании был преподнесен очень дорогой подарок — весы, одна чаша которых была сделана из чистого золота, а другая — из не менее дорогого чистого алюминия. В 1883 г. его выработка во всем мире не достигала и трех тонн.

Между тем химикам уже тогда было известно, что алюминий — третий по распространенности в земной коре элемент (после кислорода и кремния) и самый распространенный металл: на его долю приходится более 8%.

В конце XIX в. американский студент-химик М. Холл решил заняться проблемой получения алюминия из глиноземов. В деревянном сарае он оборудовал самодельную лабораторию и довольно скоро открыл, что глинозем можно растворить при 960°C в расплавленном минерале криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, а, получив раствор оксида, путем электролиза можно выделить и сам алюминий. Удивительно, но в том же 1885 г. французский металлург П. Эру, которому в то время было столько же лет, сколько и Холлу, разработал такой метод получения алюминия. Метод Холла—Эру сделал возможным промышленное получение алюминия.

Процесс проводят в специальной электролизной ванне, которая одновременно является катодом (рис. 43). Анодом служат угольные стержни. Температуру плавления криолита в электролизере поддерживают благодаря очень большой силе тока, которая достигает 250 кА при напряжении около 4 В. Очевидно, что получение алюминия — очень энергоемкий процесс. Суммарное уравнение электролиза оксида алюминия имеет вид



Кислород, выделяющийся на аноде, реагирует с углеродом, превращаясь в углекислый газ, который восстанавливается на раскаленном электроде до угарного газа CO . При этом угольный анод постепенно «сгорает».

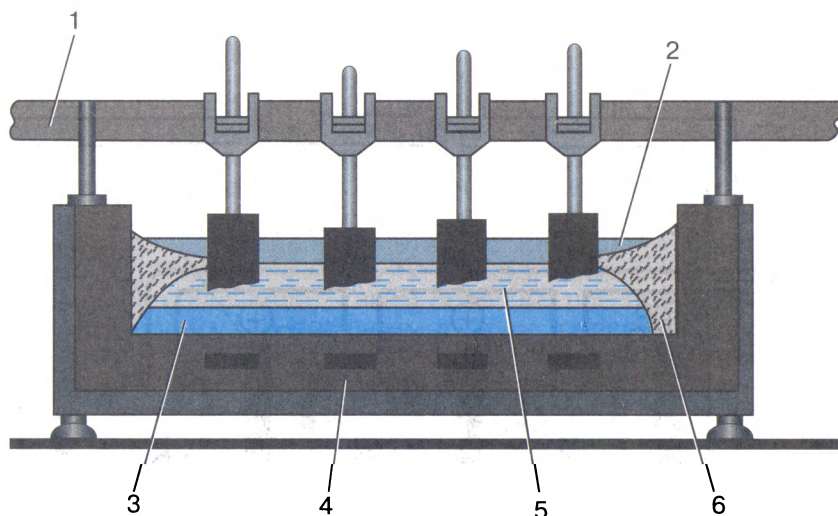
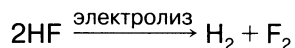


Рис. 43. Схема промышленного получения алюминия: 1 — анод; 2 — застывший боксит; 3 — расплавленный алюминий; 4 — катод; 5 — расплавленный криолит; 6 — застывший криолит

Электролитическим способом из расплавов соединений получают 70% магния, большое количество калия, лития, кальция, бария, стронция, бериллия, марганца, а также тугоплавкие металлы: титан, вольфрам, молибден, ванадий, цирконий, тантал, ниобий. Эти металлы широко используют в авиации, космонавтике, атомной промышленности, электротехнике, медицине.

Из расплавов соединений получают и лантаноиды (они применяются как присадки к сталям и чугунам, входят в состав лаков, красок, люминофоров, катализаторов), и актиноиды, многие из которых служат топливом в ядерных реакторах.

Не меньшее практическое значение имеют и анодные процессы, протекающие при электролизе расплавов и растворов электролитов. В 1886 г. французский химик А. Муассан впервые получил свободный фтор электролизом жидкого безводного фтороводорода. Однако жидкий фтороводород очень слабый электролит, в отсутствие воды он практически не диссоциирует на ионы. Допускать же наличие воды в системе нельзя. Поэтому для повышения электропроводности фтороводорода в нем растворяют фторид калия. Электролиз такого раствора можно описать уравнением



В промышленности электролизом хлорида натрия получают одновременно три важнейших продукта: хлор, водород и гидроксид натрия. Процесс проводят в диафрагменном электролизере, который имеет

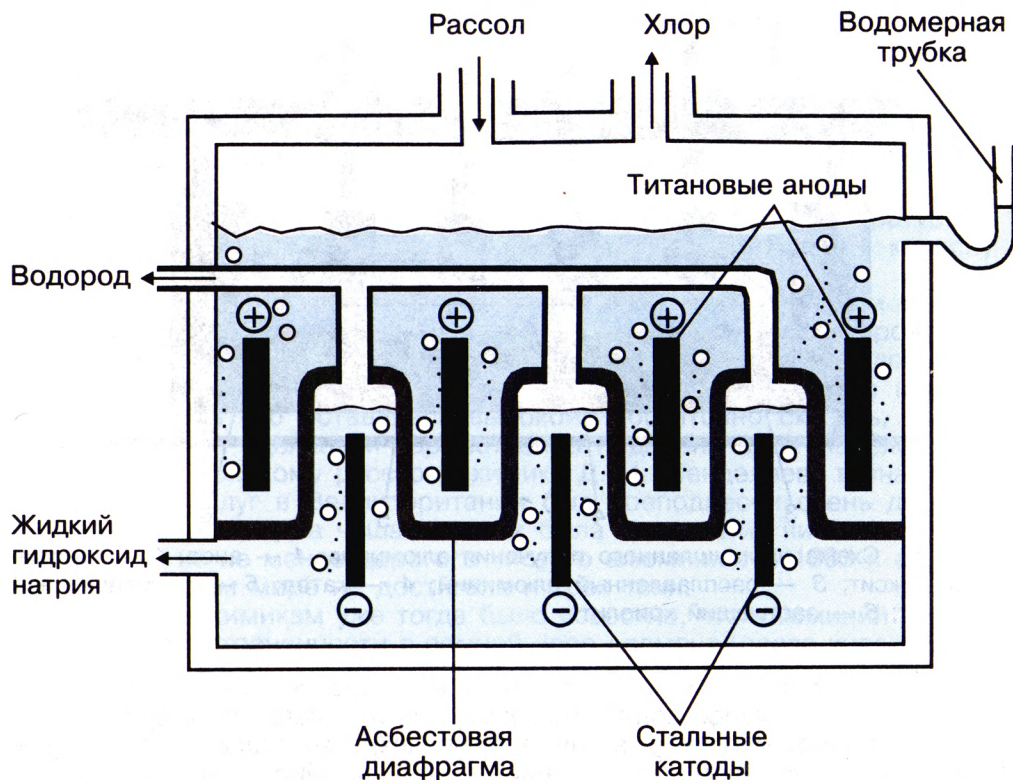
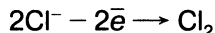
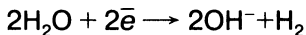


Рис. 44. Схема диафрагменного электролизера

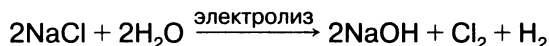
графитовый или титановый анод и стальной катод, отделенные друг от друга асбестовой диафрагмой (рис. 44). Раствор хлорида натрия подают в электролизер сверху. Разряд ионов хлора происходит на аноде, и газообразный хлор высвобождается в верхней части электролизера:



Оставшийся раствор просачивается через асбестовую диафрагму в катодное отделение. На катоде образуются водород и гидроксид натрия:



Суммарное уравнение электролиза такое:



Помимо металлов, неметаллов и щелочей, методом электрохимического синтеза получают хлораты, перхлораты, перманганаты металлов, хлорную кислоту, пероксид водорода и другие вещества.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА (РАФИНИРОВАНИЕ) МЕТАЛЛОВ

Анодное растворение металлов применяют и для их очистки — **электрохимического рафинирования**. Если в качестве анода использовать медь, содержащую примеси других металлов и неметаллов, то менее активные металлы не будут окисляться на аноде и переходить в электролит при потенциале растворения меди; они образуют осадок анодного шлама. Более активные металлы, перейдя в раствор в виде ионов, не смогут восстановиться на катоде, пока в электролите высокая концентрация ионов меди. Таким образом, при проведении электролиза раствора соли меди с медным анодом, содержащим примеси, на катоде будет выделяться чистая медь. При электролитическом рафинировании меди электрический ток удаляет медь с анода и в прямом смысле переносит ее на катод, а электродные потенциалы при этом выступают своеобразными фильтрами, отделяющими ионы меди от примесей и на аноде, и на катоде.

Помимо меди, методом электрохимического рафинирования очищают цинк, кадмий, марганец, никель и некоторые другие металлы.

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

Гальванотехника — раздел прикладной электрохимии, изучающий процессы электрохимического осаждения металлов на поверхность металлических и неметаллических изделий. Гальванотехника включает в себя гальваностегию (от греч. *stego* — покрываю) и гальванопластику (от греч. *plastike* — ваяние).

Гальваностегия — нанесение прочно сцепленных металлических покрытий на поверхность различных изделий. Гальваностегия позволяет получать защитные и декоративные металлические покрытия не только на металлических, но и на неметаллических предметах. Всем известны никелированные и хромированные сантехнические изделия (водопроводные краны, смесители и т. п.), предметы домашнего обихода и различные детали автомобилей, печатные платы электронных приборов и покрытые тончайшей металлической пленкой корпуса наручных часов, изготовленных из пластмассы.

Гальванопластика — изготовление точных металлических копий различных поверхностей. Методом гальванопластики изготавливают копии скульптур и барельефов, художественные ювелирные изделия.

Открытие и практическая разработка гальванотехники принадлежат русскому ученому Б. С. Якоби, соавтору самого знаменитого гальванического элемента — медно-цинкового элемента Даниэля—Якоби.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Существуют и неконтролируемые, самопроизвольные окислительно-восстановительные процессы, приносящие колоссальные убытки. Речь идет о коррозии металлов.

При взаимодействии металлов с веществами окружающей среды на их поверхности образуются продукты окисления. В повседневной жизни мы часто употребляем слова «ржавчина», «ржавление», видя коричнево-рыжий налет на изделиях из железа и его сплавов. Ржавление — это частный вид коррозии.

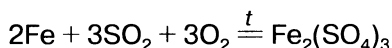
! **Коррозия** — это процесс самопроизвольного разрушения металлов и сплавов под действием внешней среды.

Даже термин, который химики придумали для этого явления, звучит угрожающе (от лат. *corrosio* — разъедание).

Коррозии подвержены практически все металлы, в результате многие их свойства ухудшаются: уменьшаются прочность, пластичность, блеск, снижается электропроводность.

По химической природе коррозия — это окислительно-восстановительный процесс.

Если металл разрушается под действием окислителя, передавая непосредственно ему свои валентные электроны, это **химическая коррозия**. Такой вид коррозии наблюдают в случае взаимодействия металлов с газами или жидкостями-неэлектролитами. Например, при наличии в топливе соединений серы детали и узлы двигателей, газовых турбин, реактивных установок корродируют:



Большинство металлов окисляется кислородом воздуха, образуя на поверхности оксидную пленку. Если эта пленка прочная, плотная, хорошо связана с поверхностью, то она защищает металл от дальнейшего разрушения. Такая оксидная пленка появляется у Zn, Al, Cr, Ni, Sn, Pb и др.: $2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$.

У железа оксидная пленка рыхлая, пористая, легко отделяется от поверхности и не способна защитить металл от дальнейшего окисления.

Более распространена **электрохимическая коррозия**. Она происходит при контакте металла с электролитом (в качестве которого может выступать даже влажный воздух) и сопровождается возникновением в системе электрического тока.

Как правило, любой металл содержит различные примеси, в том числе и вкрапления другого металла. Это тем более очевидно, если речь идет о сплавах. При контакте с электролитами одни участки поверхности заряжаются положительно, а другие — отрицательно, как в гальваническом элементе.

Рассмотрим электрохимическую коррозию железного образца, имеющего вкрапления олова.

Железо более активный металл. При контакте с электролитом часть атомов железа, окисляясь, переходит в раствор: $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Оставшиеся электроны заряжают железо отрицательно — оно становится анодом. (Вспомните, что анодом называют электрод, на котором происходит процесс окисления.)

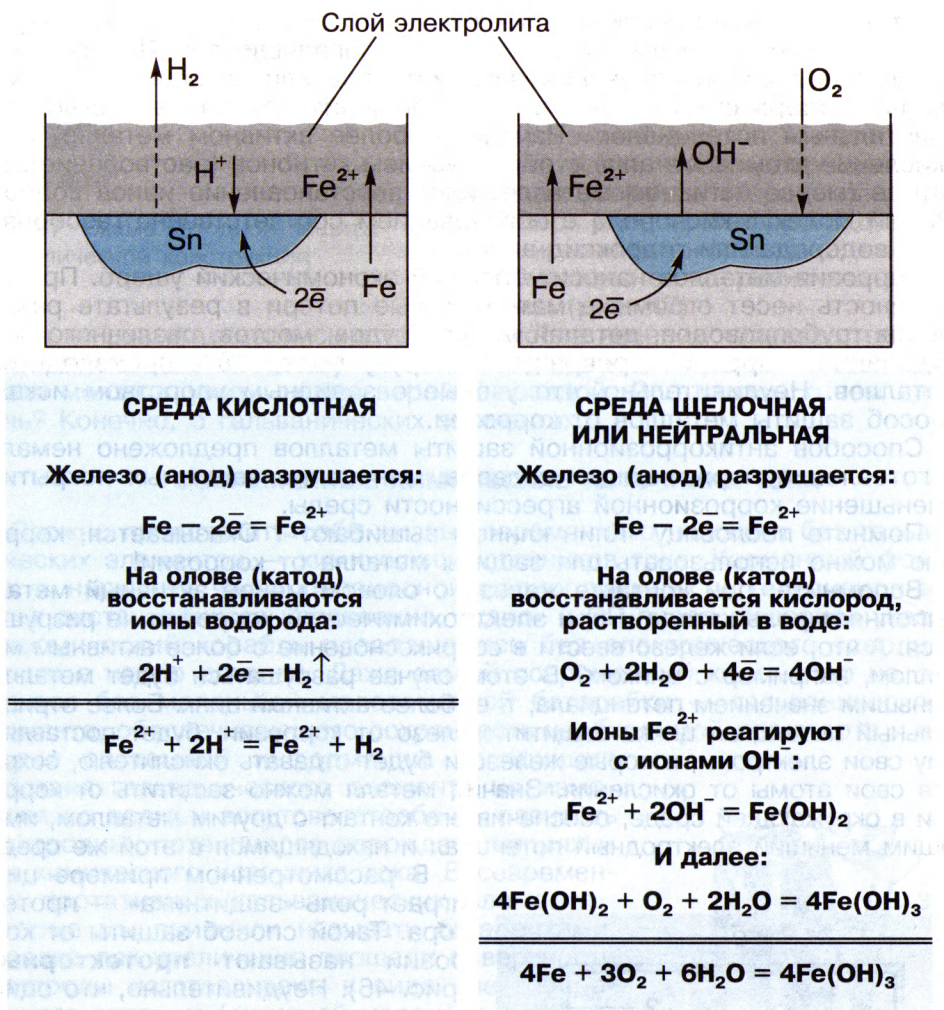


Рис. 45. Катодные процессы при электрохимической коррозии железа

Электроны железа легко перемещаются по объему металла, скапливаясь на вкраплении олова. Почему? Потому что олово менее активный металл, чем железо. На поверхности олова могут протекать различные процессы восстановления (рис. 45). Все зависит от того, какой окислитель присутствует в окружающей среде. В кислой среде (окислитель — катионы H^{+}) будет наблюдаться выделение газа (водорода), в нейтральной или щелочной среде (окислитель чаще всего кислород в присутствии воды или влаги) образуется ржавчина, состоящая из различных соединений железа(III), в общем виде $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Итак, электрохимическая коррозия — это окислительно-восстановительная реакция, протекающая в средах, проводящих ток. Процесс происходит при соприкосновении двух металлов или на поверхности металла, содержащего включения с большим окислительно-восстановительным потенциалом. На аноде (более активном металле) идет окисление атомов металла с образованием катионов (растворение). На катоде (менее активном металле) идет восстановление ионов водорода или молекул кислорода с образованием соответственно газообразного водорода или гидроксид-анионов.

Коррозия металлов наносит большой экономический ущерб. Промышленность несет огромные материальные потери в результате разрушения трубопроводов, деталей машин, судов, мостов, различного оборудования. Коррозия превращает в труху более 10% производимых металлов. Неудивительно, что ученые с завидным упорством искали способ защиты металлов от коррозии.

Способов антикоррозионной защиты металлов предложено немало: изготовление нержавеющей сплавов, нанесение защитных покрытий, уменьшение коррозионной агрессивности среды.

Помните пословицу «Клин клином вышибают»? Оказывается, коррозию можно использовать для защиты металла от коррозии!

Вспомните: при контакте железа с оловом менее активный металл выполняет роль катода и при электрохимической коррозии не разрушается. А что, если железо ввести в соприкосновение с более активным металлом, например с цинком? В этом случае разрушаться будет металл с меньшим значением потенциала, т. е. более активный цинк. Более отрицательный потенциал цинка защитит железо от коррозии, будет поставлять ему свои электроны, которые железо и будет отдавать окислителю, сохраняя свои атомы от окисления. Значит, металл можно защитить от коррозии в окружающей среде, обеспечив его контакт с другим металлом, имеющим меньший электродный потенциал и находящимся в этой же среде.

В рассмотренном примере цинк играет роль «защитника» — протектора. Такой способ защиты от коррозии называют **протекторным** (рис. 46). Неудивительно, что оцинкованные ведра не ржавеют, а оцинкованные корпуса автомобилей служат десятилетия. Понятно также, с какой целью часто подвешивают цинковые болванки на металлической проволоке к корпусам морских судов и приваривают цинковые пластины к металлическим опорам мостов и линий электропередач.

Почему железо при контакте с цинком перестает корродировать? Потому что на его поверхности об-

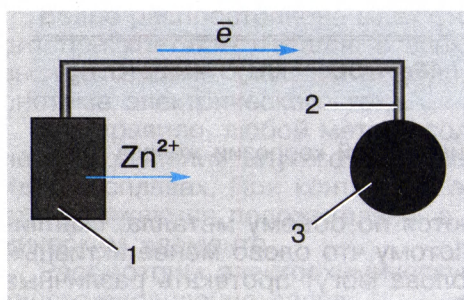


Рис. 46. Схема протекторной защиты электрокабеля:

1 — протектор (разрушается);
2 — проводник тока;
3 — электрокабель (защищен)

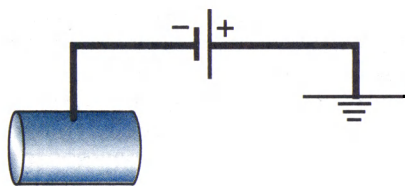


Рис. 47. Схема катодной защиты металлической конструкции

разуется избыточный отрицательный заряд (за счет электронов цинка). Но ведь можно поступить иначе: соединить защищаемый металл с отрицательным полюсом источника тока. Металл становится катодом, что превращает его анодное растворение в среде электролита. Теперь роль протектора будет выполнять источник тока, и такой способ защиты металла от коррозии называют **катодным** (рис. 47).

Мы не раз сталкивались с тем, что любое явление человек стремится обратить себе на пользу. Оказывается, даже электрохимическая коррозия может служить людям верой и правдой. Догадались, о чем идет речь? Конечно, о гальванических элементах.

СОВРЕМЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Сложно представить себе жизнь современного человека без гальванических элементов — химических источников тока. Карманный фонарик и наручные часы, переносной радиоприемник и телевизионный пульт дистанционного управления, аудио- и CD-плеер, лазерная указка и космический корабль превращаются без электрического «сердца» просто в набор деталей. Даже самый современный компьютер не обходится без маленькой малозаметной батарейки — гальванического элемента, обеспечивающего сохранность необходимой для старта и загрузки системной информации. А принцип действия гальванического элемента не изменился со времен вольтова столба — разность электродных потенциалов порождает напряжение химического источника тока. В современных портативных гальванических элементах, которые мы привыкли называть *батарейками*, нередко для увеличения площади поверхности электроды изготавливают в виде электропроводного порошка (активной массы), а электролит — в виде густой пасты для предотвращения его вытекания. На рисунке 48 показано устройство батарейки.

К сожалению, при замыкании внешней цепи гальванического элемента (например, при включении фонарика) на катоде восстанавливается окислитель, и его концентрация в прикатодном пространстве снижается; на аноде окисляется восстановитель, и его концентрация также уменьшается. При этом разность потенциалов элемента падает, батарейка садится. Нельзя ли восстановить батарейку, продлить

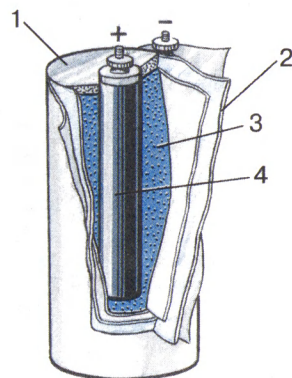


Рис. 48. Устройство батарейки:

1 — оболочка; 2 — цинковый корпус; 3 — паста электролита; 4 — графитовый стержень

ее жизнь, заставить работать снова? Можно, если электродные реакции в ней обратимы. В этом случае достаточно пропустить через элемент электрический ток от внешнего источника, восстановить окислившийся на аноде восстановитель, окислить принявший на катоде электроны окислитель. При пропускании встречного (подумайте, почему его так называют) тока через химический источник тока разность его потенциалов увеличивается, он запасает, **аккумулирует** энергию, или, как говорят, заряжается. Подобные гальванические элементы так и называют — **аккумуляторы**.

Любому автомобилисту, да и не только ему, известен один из самых распространенных аккумуляторов — свинцовый (рис. 49).

Его анод изготовлен из свинца, а катод — из пористой массы оксида свинца(IV), смешанной с сульфатом свинца(II). Электролитом служит раствор серной кислоты. При замыкании внешней электрической цепи (разрядке аккумулятора) на его электродах протекают процессы восстановления свинца Pb и окисления свинца Pb^{+4} , а концентрация кислоты в электролите снижается:

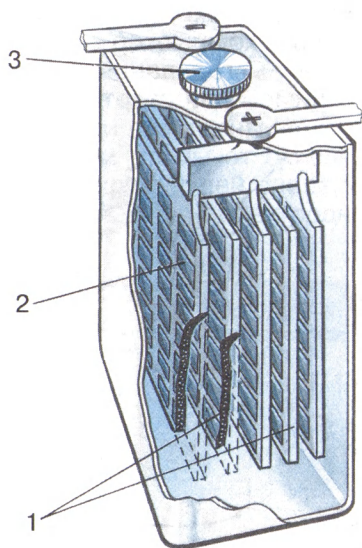
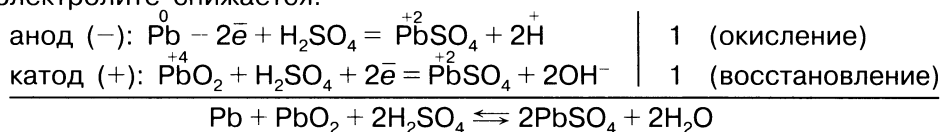


Рис. 49. Устройство свинцового аккумулятора:
1 — свинец; 2 — оксид свинца(IV); 3 — отверстие для добавления серной кислоты (электролита)

Разность электродных потенциалов, т. е. ЭДС, гальванического элемента составляет примерно 2 В. Поэтому в автомобильном аккумуляторе для достижения напряжения 12 В последовательно соединены шесть одинаковых элементов.

Поскольку при разрядке аккумулятора концентрация серной кислоты понижается, плотность электролита также снижается.

При пропускании электрического тока от внешнего источника (например, генератора автомобиля) в противоположном направлении происходит зарядка аккумулятора, при которой на электродах протекают обратные процессы. При этом концентрация кислоты в электролите увеличивается. Таким образом, работа аккумулятора наглядно демонстрирует превращение энергии электрического тока во внутреннюю энергию вещества — энергию химических связей и обратный процесс — получение электрической энергии в ходе электродных реакций.

В современных электронных приборах широко используют миниатюрные литиевые и металлгидридные аккумуляторы.

В медицине широко применяют такие методы лечебного воздействия, как гальванизация и электрофорез. **Гальванизация** (действие постоянным током небольшой силы и напряжения) оказывает болеутоляющее действие, улучшает периферическое кровообращение, способствует восстановлению пораженных тканей, особенно нервной, стимулирует регуляторную функцию нервной системы. Лечебный **электрофорез** (направленное движение коллоидных частиц или ионов лекарства) — комбинированное лечебное действие на организм постоянного электрического тока и вводимых им через кожу или слизистые оболочки компонентов лекарственных препаратов. При электрофорезе повышается чувствительность рецепторов к лекарству, достигается локализация препарата в нужной области организма и увеличивается продолжительность его терапевтического действия, что позволяет снизить дозу лекарства без снижения лечебного эффекта.



1. Хлорат калия получают электролизом горячего водного раствора хлорида калия. При этом выделяющийся на аноде газ не изолируют от электролита, а, напротив, растворяют в нем. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, суммарное уравнение электролиза водного раствора KCl и уравнение реакции получения хлората калия.

2. Металлический титан можно получить электролизом тетрахлорида титана. Какое количество электричества (Кл) потребуется на получение 100 г титана, если выход металла в расчете на количество электричества, пропущенное через жидкость, составляет 92%?

3. Рассчитайте ЭДС (при стандартных условиях) гальванического элемента, состоящего из серебряного и кадмиевого электродов, погруженных в растворы своих солей. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при работе гальванического элемента, и суммарное уравнение реакции.

4. Запишите уравнения катодного и анодного процессов, а также суммарное уравнение электрохимической коррозии оцинкованного железа, протекающей при нарушении цинкового покрытия, в нейтральной водной среде.

5. Для изготовления консервных банок используют так называемую белую жель: железный лист, покрытый тонким слоем олова. Почему после вскрытия банки в ней не рекомендуют хранить содержимое? Выполняет ли олово роль электрохимической защиты при повреждении покрытия?

6. Допишите уравнения полуреакций, протекающих на электродах при работе марганцево-цинкового элемента (круглая батарейка типа «Марс»):

анод (-): $\text{Zn} - 2\bar{e} \longrightarrow \dots$

катод (+): $2\text{MnO}_2 + 2\bar{e} + 2\text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \dots$

Составьте суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

Глава 4

КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

§ 25. Классификация неорганических веществ

Неорганические соединения — это вещества, образованные всеми химическими элементами периодической системы Д. И. Менделеева (исключение составляет большинство соединений углерода, которые относят к органическим соединениям).

Как вы знаете, все неорганические вещества делят на простые (образованные одним химическим элементом) и сложные (образованные двумя и более химическими элементами).

В свою очередь, простые вещества подразделяют на металлы и неметаллы на основании различий в строении и свойствах атомов, простых и сложных веществ.

Металлы — это простые вещества, которые образованы элементами-металлами, имеют металлическую кристаллическую решетку и металлическую химическую связь. Эти вещества обладают высокими значениями электро- и теплопроводности, пластичностью, способностью хорошо отражать световые волны, что обуславливает их блеск.

Неметаллы — это простые вещества, которые образованы элементами-неметаллами, имеют атомную или молекулярную кристаллическую решетку и не обладают характерными для металлов физическими свойствами.

Особую группу простых веществ составляют **благородные**, или, как их раньше называли, инертные газы. Это название они получили из-за своей химической инертности.

В 1892 г. Дж. Рэлей получил первый из инертных газов — *аргон*, который не вступал ни в какие химические реакции и потому был так назван (в переводе с греческого означает «недеятельный» или «инертный»).

Еще в 1868 г. в солнечном спектре был обнаружен инертный газ *гелий* (в переводе с греческого означает «солнечный»). Гелий и аргон были помещены в нулевую группу периодической системы элементов в порядке возрастания их атомных масс, и между этими двумя элементами оказался большой пробел, что послужило поводом к дальнейшим поискам.

В 1898 г. У. Рамзай и М. Траверс открыли *криптон* (в переводе означает «скрытый») и *неон* (новый). При перегонке смеси благородных газов Рамзай установил, что остаток после отгонки аргона содержит еще один благородный газ, который называли *ксеноном* (чужим). И на-

конец, в 1899 г. Р. Оуэнс, Э. Резерфорд, Э. Дорн и А. Дебьерн обнаружили в продуктах распада радия последний благородный газ, который назвали в честь этого элемента *радоном*. Так была заполнена нулевая группа, которая сейчас в таблице Д. И. Менделеева известна как группа VIIIА.

До 60-х гг. XX в. не были известны химические соединения благородных газов, кроме кристаллогидратов. В 1962 г. Г. Бартлетт получил химическое соединение XePtF_6 — начала бурно развиваться химия ксенона. Сейчас получено значительное число би- и тринарных фторидных соединений ксенона, например XeF_2 , XeF_4 , XeOF_2 , XeF_6 , CsXeF_6 и др. Получены также фториды криптона KrF_2 и $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$. Следовательно, эти элементы далеко не инертны, и поэтому более точным является название «благородные газы».

Сравнительная характеристика классов простых веществ дана в таблице 14.

Сложные вещества, в свою очередь, делят на классы, подклассы и группы.

Наиболее известна следующая классификация сложных веществ: оксиды, кислоты, основания, соли. Очевидно, следует в эту классификацию включить также и бинарные, т. е. двухэлементные, соединения (например, PCl_3 , H_2S , NH_3).

Оксиды — это бинарные соединения, образованные кислородом в степени окисления -2 .

В свою очередь, оксиды делят на два подкласса: несолеобразующие и солеобразующие.

Таблица 14

Сравнительная характеристика классов простых веществ

Класс веществ	Свойство атомов соответствующего элемента	Вид химической связи	Строение простого вещества
Металлы	Способны только к отдаче валентных электронов	Металлическая	Металлическая кристаллическая решетка
Неметаллы	Способны принимать электроны на внешний энергетический уровень	Ковалентная неполярная	Молекулярная или атомная кристаллическая решетка
Благородные газы	Завершенный внешний энергетический уровень	Отдельные атомы	Молекулярная кристаллическая решетка из одноатомных молекул

Несолеобразующие оксиды иногда называют также *безразличными* или *индифферентными*. Название этого подкласса определяется тем, что такие оксиды не взаимодействуют ни со щелочами, ни с кислотами и солей при этом не образуют. Это небольшой подкласс оксидов: N_2O , NO , CO , SiO .

Солеобразующие оксиды взаимодействуют или с кислотами, или со щелочами, или и с теми и другими и образуют при этом соль и воду.

Эти оксиды подразделяют на три группы: основные, амфотерные и кислотные.

Кислотные оксиды — это оксиды, которым в качестве гидроксидов соответствуют кислоты. Это оксиды неметаллов (SO_2 , SO_3 , P_2O_5 , B_2O_3) и оксиды металлов с большим значением степеней окисления (Mn_2O_7 , CrO_3).

Основные оксиды — это оксиды, которым в качестве гидроксидов соответствуют основания. Это оксиды металлов в степенях окисления +1, +2 (Li_2O , MgO).

Амфотерным оксидам соответствуют амфотерные гидроксиды. Это оксиды переходных металлов, а также BeO и Al_2O_3 .



Следующий класс неорганических соединений — кислоты.

С точки зрения химического состава **кислоты** — это сложные вещества, состоящие из атомов водорода и кислотного остатка.

С позиции теории электролитической диссоциации кислоты — это электролиты, образующие при диссоциации катионы водорода и анионы кислотного остатка.

В свою очередь, кислоты подразделяют на несколько групп по различным признакам. Эта классификация настолько универсальна, что справедлива и для органических кислот (табл. 15).

По своему химическому составу **основания** — это сложные вещества, состоящие из атомов металла и гидроксогрупп.

С точки зрения теории электролитической диссоциации основания — это электролиты, образующие при диссоциации катионы металла и анионы гидроксогрупп.

Общая формула оснований $M(OH)_n$. Кроме оснований-гидроксидов, к основаниям относят аммиак и амины.

Основания делят на группы по различным признакам (табл. 16).

Особую группу сложных веществ, состоящих из атомов металла и гидроксогрупп, составляют **амфотерные гидроксиды**. В зависимости от природы реагента и условий проведения реакции амфотерные гидроксиды способны проявлять свойства как кислот, так и оснований.

Таблица 15

Классификация кислот

Признаки классификации	Группы кислот	Примеры кислот	
		неорганических	органических
Наличие кислорода в кислотном остатке	1. Кислородсодержащие 2. Бескислородные	HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 H_2S , HCl , HCN , HSCN	Все органические кислоты —
Основность (число атомов водорода, способных замещаться на ионы металла)	1. Одноосновные 2. Двухосновные 3. Трехосновные и т. д.	HCl , HNO_3 H_2S , H_2SO_4 H_3PO_4 , H_3BO_3	RCOOH HOOC—COOH Лимонная
Растворимость в воде	1. Растворимые 2. Нерастворимые	HBr , H_3PO_4 H_2SiO_3	CH_3COOH $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$
Летучесть	1. Летучие 2. Нелетучие	H_2S , HCl , HNO_3 H_2SO_4 , H_2SiO_3 , H_3PO_4	HCOOH $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$
Степень электролитической диссоциации	1. Сильные ($\alpha \rightarrow 1$) 2. Слабые ($\alpha \rightarrow 0$)	HCl , HClO_4 , HNO_3 H_2S , H_2CO_3 , HNO_2	Cl_3CCOOH RCOOH
Стабильность	1. Стабильные 2. Нестабильные	H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl H_2CO_3 , H_2SO_3 , HI	RCOOH —

Таблица 16

Классификация оснований

Признаки классификации	Группы оснований	Примеры оснований
Наличие кислорода в составе основания	1. Кислородсодержащие 2. Бескислородные	Гидроксиды металлов Аммиак, амины, пуриновые и пиримидиновые основания

Признаки классификации	Группы оснований	Примеры оснований
Растворимость в воде	1. Растворимые — щелочи 2. Нерастворимые	Гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, а также TiOH Гидроксиды большинства остальных металлов
Степень электролитической диссоциации	1. Сильные ($\alpha \rightarrow 1$) 2. Слабые ($\alpha \rightarrow 0$)	Щелочи Гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Кислотность (число гидроксогрупп, способных обмениваться на ионы кислотного остатка, или число присоединяемых ионов H^+)	1. Однокислотные 2. Двухкислотные и т. д.	Гидроксиды щелочных металлов, NH_3 , амины Гидроксиды щелочно-земельных металлов, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, диамины
Стабильность	1. Стабильные 2. Нестабильные	Щелочи $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Летучесть	1. Летучие 2. Нелетучие	Аммиак, метиламин Щелочи, нерастворимые основания

С точки зрения химического состава **соли** — это сложные вещества, состоящие из атомов металла и кислотных остатков.

В соответствии с теорией электролитической диссоциации соли — это электролиты, которые в результате диссоциации образуют катионы металла и анионы кислотного остатка.

Средние, или нормальные, **соли** — продукты полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на ионы металла. Например, карбонат натрия Na_2CO_3 , сульфат калия K_2SO_4 , нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Кислые соли — продукты неполного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на ионы металла. Понятно, что кислые соли могут образовывать двух- и более основные кислоты, но не одноосновные. Например, гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , гидросульфат калия KHSO_4 , дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Основные соли — продукты неполного замещения гидроксогрупп в основании на ионы кислотного остатка. Понятно, что основные соли могут образовывать многокислотные основания, но не однокислотные. Например, гидроксокарбонат меди(II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, больше известный под тривиальным названием «малахит», гидроксосульфат железа(III) FeOHSO_4 , дигидроксохлорид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$.

Комплексные соли — это такие соли, в которых хотя бы одна связь образована по донорно-акцепторному механизму. Условно к ним мож-

но отнести все соли аммония, гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$, более известный под тривиальным названием «красная кровяная соль», а также желтую кровяную соль — гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ и др.

Двойные соли — это такие соли, в которых с ионом кислотного остатка связаны ионы двух разных металлов. Например, сульфат калия-алюминия $KAl(SO_4)_2$, хлорид калия-натрия $KCl \cdot NaCl$, более известный под тривиальным названием «сильвинит».



Некоторые соли образуют **кристаллогидраты** — твердые вещества, которые содержат в кристаллической решетке определенное число молекул воды (ее называют кристаллизационной). Например, пентааква-сульфат меди(II) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, более известный под названием «медный купорос»; диаквасульфат кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, более известный под названием «гипс»; декааквасульфат натрия $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, для которого часто используют тривиальное название «глауберова соль»; декааквакарбонат натрия $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, хорошо известный под названием «кристаллическая сода».



1. Почему простых веществ известно больше, чем образующих их химических элементов? Как называют это явление? Чем оно вызвано? Приведите примеры.
2. Выпишите отдельно названия простых и сложных веществ из следующего списка, рядом с названиями запишите их формулы: сера пластическая, гипс, едкий натр, фосфор красный, алмаз, железный купорос, сода кальцинированная, сода кристаллическая, хлороводород, плавиковая кислота, серое олово, сера ромбическая, негашеная известь, диаквхлорид бария, дигидрофосфат кальция, дигидроксобромид алюминия, фуллерен, сернистый газ, графит.
3. После удаления кристаллизационной воды из 2,78 г кристаллогидрата сульфата железа(II) было получено 1,52 г безводной соли. Вычислите массовую долю воды в кристаллогидрате и выведите его формулу.
4. При прокаливании 8,84 г гидрокарбоната меди(II) было получено 6,36 г оксида меди(II), 1,76 г оксида углерода(IV) и 0,72 г воды. Выведите формулу соли. Каково ее тривиальное название?
5. Двойная соль содержит 60% фторида натрия и 40% фторида алюминия. Выведите ее формулу и приведите тривиальное название.
6. Массовые доли элементов в кристаллогидрате составляют: магний — 9,76%, сера — 13,01%, кислород — 71,54%, водород — 5,69%. Выведите формулу кристаллогидрата и приведите его тривиальное название.

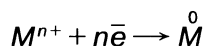
7. Выведите формулу соли, которая содержит 17,1% кальция, 26,6% фосфора, 54,7% кислорода и 1,7% водорода. Дайте название соли.

8. Хром образует три оксида со степенями окисления +2, +3, +6. Запишите их формулы, а также формулы соответствующих им гидроксидов. Укажите характер оксидов и гидроксидов.

§ 26. Получение и свойства металлов

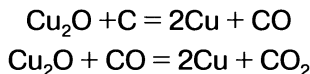
ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Металлы получают, как вы уже знаете, с помощью пиро-, гидро- и электрометаллургии. Все эти способы основаны на восстановлении металлов из их соединений:

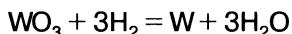


Пирометаллургия — восстановление металлов из руд при высоких температурах с помощью восстановителей. В качестве последних выступают уголь (кокс), оксид углерода(II), водород, активные металлы. Наиболее пригодны для получения металлов этим способом их оксиды, поэтому сульфидные руды или карбонатные соединения предварительно обжигают в специальных печах, получая таким образом оксиды.

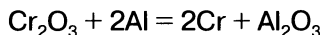
Так, например, с помощью кокса и оксида углерода(II) в цветной металлургии получают медь из красной медной руды — куприта:



Для получения вольфрама в качестве восстановителя используют водород (*водородотермия*):

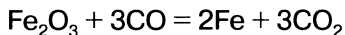


Восстановление металлов из их оксидов с помощью более активных металлов называют **металлотермией**. В качестве таких металлов-восстановителей используют алюминий (*алюминотермия*), магний, кальций, литий. Так, с помощью алюминотермии получают хром:



В черной металлургии методом пирометаллургии получают чугун, из которого затем производят сталь.

Чугун производят в доменных печах, в которые загружают железную руду, кокс и флюсы (преимущественно известняк) (рис. 50). Последний образует с пустой породой (диоксидом кремния и алюмосиликатами) шлак. Восстановителем в доменном процессе служит оксид углерода(II). Схематично химизм протекающих реакций можно описать с помощью уравнения



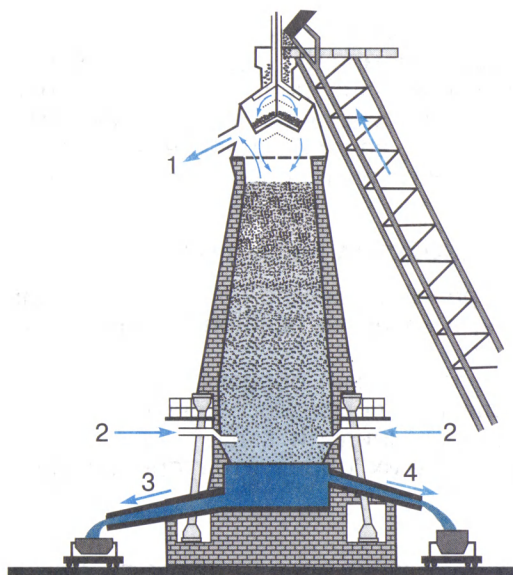


рис. 50. домна.

1 — доменный газ; 2 — воздух; 3 — чугун;
4 — шлак

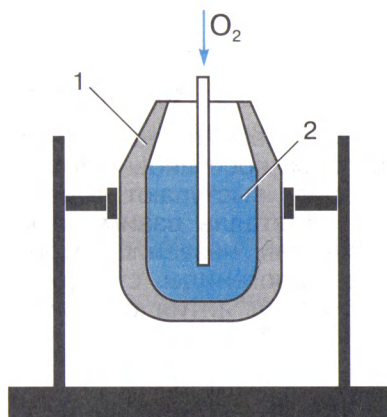


рис. 51. кислородный конвертор:

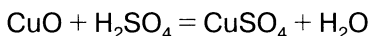
1 — корпус; 2 — чугун

Чугун представляет собой сплав железа с углеродом, в котором массовая доля последнего составляет от 2 до 4%. Если из чугуна удалить часть углерода и понизить его содержание до 0,2—1,9%, то получится сплав, который называют *сталью*. Излишек углерода из чугуна выжигают с помощью кислорода в аппаратах, называемых *конверторами* (рис. 51).

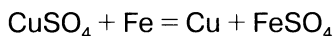
Гидрометаллургия — это получение металлов из растворов их солей. Такой способ получения металлов состоит из двух этапов.

1. Природные соединения растворяют в определенном реагенте с целью получения раствора соли этого металла.

2. Из полученного раствора металл вытесняют более активным металлом или восстанавливают электролизом. Например, чтобы получить медь из руды, содержащей оксид меди(II), ее обрабатывают разбавленной серной кислотой:



Затем медь либо электролизом извлекают из раствора сульфата меди(II), либо вытесняют ее железом:



Таким образом в цветной металлургии получают серебро, цинк, молибден, золото, уран и др.

Электрометаллургия — это получение металлов с помощью электрического тока (электролизом). С таким методом вы знакомились в

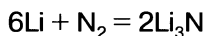
предыдущей главе. Напомним, что с помощью этого метода получают в основном активные легкие металлы: алюминий, щелочные и щелочно-земельные металлы из расплавов их соединений, а также 70% магния и значительные количества бериллия, марганца и тугоплавких металлов — титана, вольфрама, молибдена, ванадия, циркония, тантала, ниобия. Электролизом расплавов соединений получают также лантаноиды и актиноиды.

ОБЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

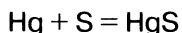
Химическую сущность металлов в реакциях можно определить одним словом: восстановители. Разумеется, в качестве окислителей в первую очередь выступают неметаллы.

1. Металлы взаимодействуют с неметаллами, образуя бинарные соединения, названия которых составляют с помощью общего суффикса **-ид**: галогениды, сульфиды, нитриды, силициды и т. д.

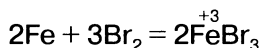
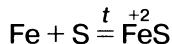
Нитрид лития в отличие от всех других образуется при обычных условиях:



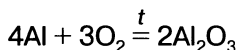
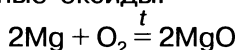
Для демеркуризации, т. е. обезвреживания, пролитой ртути можно использовать порошок серы:



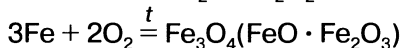
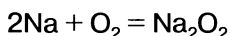
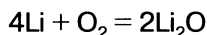
В зависимости от окислительных свойств неметалла переходные металлы, например железо, могут образовывать бинарные соединения в различных степенях окисления:



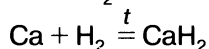
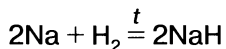
С самым известным неметаллом — кислородом — металлы образуют основные или амфотерные оксиды:



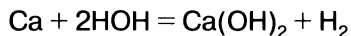
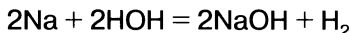
Состав продуктов реакции с кислородом у металлов может быть различным — нормальные оксиды, пероксиды, двойные оксиды:



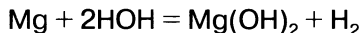
С другим, не менее известным неметаллом — водородом — активные металлы при нагревании образуют твердые солеподобные соединения — гидриды:



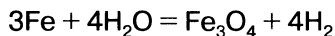
2. С водой при обычных условиях взаимодействуют щелочные и щелочно-земельные металлы с образованием щелочи и водорода:



Магний в подобную реакцию вступает при нагревании:

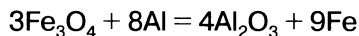


Железо, как и некоторые другие активные металлы, взаимодействует с горячим водяным паром:



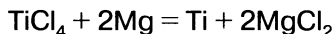
Этот способ, известный под названием железопарового, используют для получения чистого водорода.

3. Более активные металлы взаимодействуют с соединениями менее активных металлов, вытесняя их. Хорошо известная вам металлотермия является иллюстрацией этого свойства:

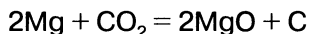


Смесь исходных веществ под названием *термита* используют для экстренной сварки металлов.

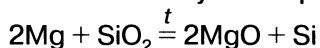
Для получения титана из хлорида титана(IV) используют магнийтермию:



Кроме оксидов и хлоридов металлов, в качестве окислителей активных металлов могут выступать и оксиды неметаллов. Так, например, магний продолжает гореть в углекислом газе, которым, как известно, тушат пожары:

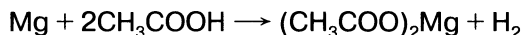
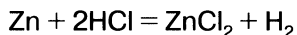


Аналогично с помощью магния получают кремний из его диоксида:



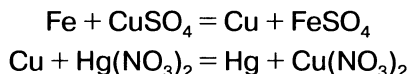
Следующие два свойства металлов вытекают из их положения в электрохимическом ряду напряжений металлов.

4. Металл взаимодействует с растворами кислот, если: металл стоит в электрохимическом ряду напряжений до водорода; в результате реакции образуется растворимая соль (в случае получения нерастворимой соли металл покрывается осадком, и доступ кислоты к металлу прекращается):

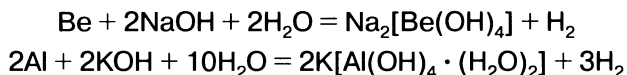


Азотная кислота любой концентрации и концентрированная серная кислота взаимодействуют с металлами по-особому, что мы рассмотрим в теме «Кислоты».

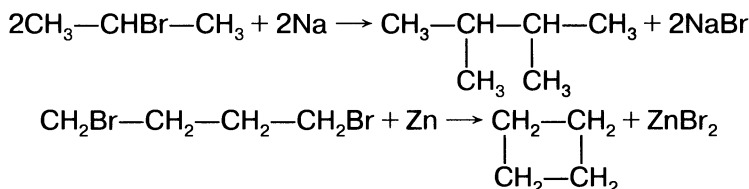
5. Металл вытесняет другой металл из раствора соли, если: металл в электрохимическом ряду напряжений стоит левее катиона металла в составе соли; образуется растворимая соль; металл не щелочной и не щелочно-земельный элемент:



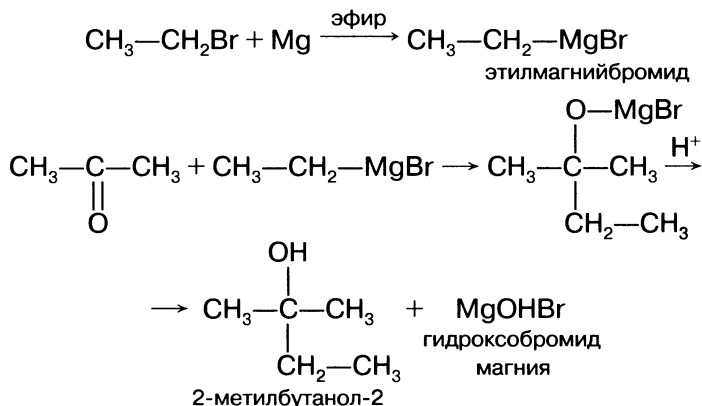
6. Бериллий, алюминий и цинк, которым соответствуют амфотерные гидроксиды, взаимодействуют с растворами щелочей:



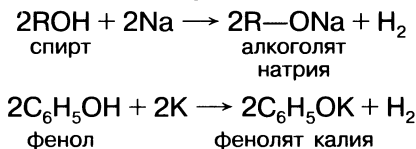
7. Помимо органических кислот, активные металлы взаимодействуют с некоторыми другими органическими соединениями, например, по реакции Вюрца:



С помощью *реактивов Гриньяра* можно синтезировать органические вещества различных классов — алканы, спирты, карбоновые кислоты и т. д., например третичный спирт из бромэтана и ацетона:



Щелочные металлы взаимодействуют со спиртами и фенолами:





1. Какие оксиды и гидроксиды соответствуют марганцу в различных степенях окисления? Каков их характер? Подтвердите свой ответ уравнениями соответствующих реакций.

2. К раствору, содержащему 27 г хлорида меди(II), добавили 14 г железных опилок. Какая масса меди выделилась в результате этой реакции?

3. Имеются следующие сплавы:

алюмель (Ni, Al, Mn, Si);

нихром (Ni, Cr, Al, Si);

мельхиор (Cu, Ni, Fe, Mn);

хромель (Ni, Cr, Co, Fe).

бронза (Cu, Sn, Al, Pb, Cr, Si, Be);

Выберите сплав, полностью растворяющийся в разбавленной серной кислоте. Напишите уравнения реакций.

4. Какую массу сульфата цинка можно получить при взаимодействии избытка цинка с 500 мл 20%-ного раствора серной кислоты плотностью 1,14 г/мл?

5. В раствор, содержащий нитрат ртути(II), опустили медную пластинку массой 20 г. Через некоторое время ее масса возросла до 25,48 г. Какая масса ртути выделилась из раствора?

6. Никелевая пластинка массой 15 г опущена в раствор хлорида золота(III). Через некоторое время ее масса стала равной 15,65 г. Какая масса золота прореагировала?

7. К раствору, содержащему 6,8 г хлорида цинка, прилили раствор, содержащий 5 г гидроксида натрия. Найдите массу образовавшегося осадка.

8. Смесь кремния и магния обработали щелочью. При этом выделилось 8,96 л водорода (н.у.). Если то же количество смеси обработать соляной кислотой, то выделится 2,8 л водорода. Найдите массу смеси и массовые доли компонентов в ней.

9. В соляной кислоте растворили 24,3 г сплава магния с цинком, при этом выделилось 11,2 л водорода (н.у.). Определите массовые доли компонентов исходного сплава.

§ 27. Получение и свойства неметаллов

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

Рассмотрим получение некоторых неметаллов, встречающихся в природе в свободном состоянии или в виде соединений. Первый способ разберем на примере фракционной перегонки жидкого воздуха, с помощью которой получают сырье для крупнотоннажного химического производства: азот и кислород, а также благородные газы.

Вначале рассмотрим состав воздуха. Земная атмосфера состоит из постоянных, переменных и случайных составных частей.

Постоянные составные части воздуха — азот, кислород и благородные газы. Содержание их одинаково везде у поверхности Земли (объемная доля, %): азот — 78,09, кислород — 20,94, аргон — 0,932, неон — 0,0018, гелий — 0,00052, криптон — 0,0001.

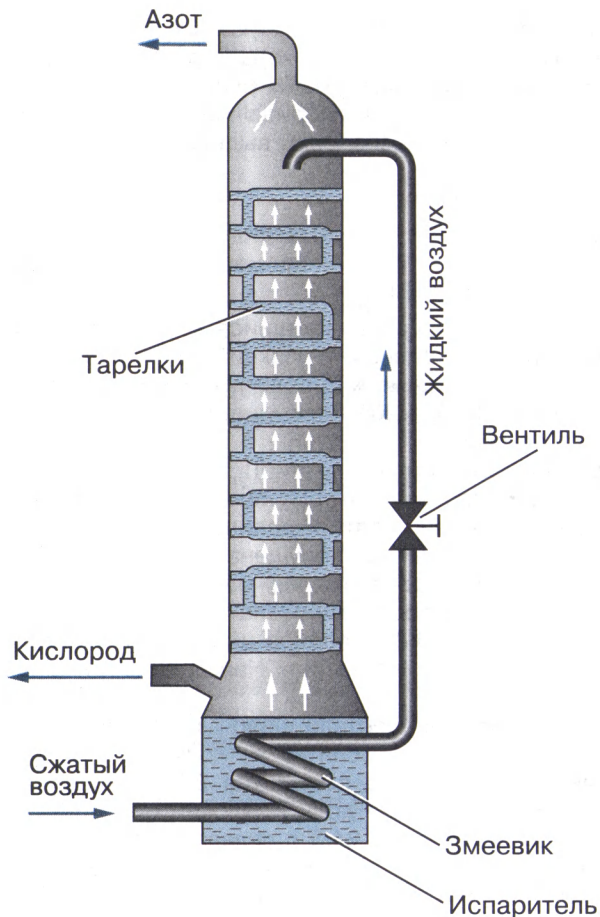
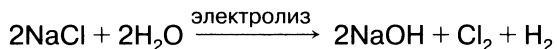


Рис. 52. Колонна фракционной перегонки воздуха

нижнюю часть колонны, где из нее на основании различных температур кипения газов отделяют кислород.

Как вы знаете, хлор в промышленности получают электролизом раствора или расплава хлорида натрия:



ОБЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ

В отличие от металлов неметаллы в химических реакциях могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Рассмотрим **окислительные** свойства неметаллов.

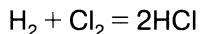
Переменные составные части воздуха — это углекислый газ (около 0,03% по объему), водяные пары и озон (около $2,0 \cdot 10^{-7}\%$). Содержание их может сильно изменяться в зависимости от природных и промышленных условий.

К *случайным составным частям* воздуха относят пыль, микроорганизмы, пыльцу растений, некоторые газы, в том числе и те, которые образуют кислотные дожди: оксиды серы, азота и др.

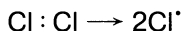
Большие количества газообразного кислорода и азота получают ректификацией воздуха, осуществляемой в колонне двукратного действия (рис. 52). Последняя состоит из двух частей — нижней и верхней с давлением в них соответственно 0,65 и 0,15 МПа. Первичную ректификацию воздуха, охлажденного до 100 К, производят в верхней части колонны, при этом из него выделяют азот. Жидкость, содержащая кислород и благородные газы, поступает в

1. Неметаллы взаимодействуют с металлами, выступая в роли окислителей.

2. Неметаллы выступают в качестве окислителей и в реакциях с водородом, образуя летучие бинарные соединения:



Эта реакция протекает по цепному свободнорадикальному механизму. На первой стадии процесса под действием света или при нагревании из молекулы хлора образуется два свободных радикала:



Далее они взаимодействуют с молекулой водорода, образуя молекулу HCl и новый радикал — атом водорода с неспаренным электроном:



Водородный радикал взаимодействует с молекулой хлора, также образуя молекулу HCl и новый радикал Cl^{\bullet} :



Другим примером взаимодействия неметалла с водородом является важнейший для химического производства синтез аммиака (рис. 53):

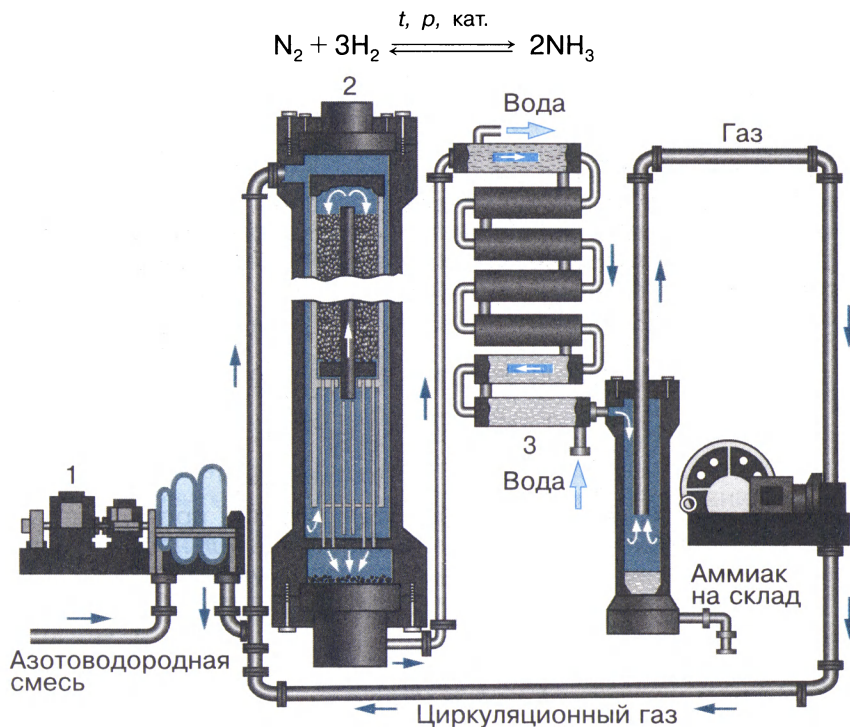
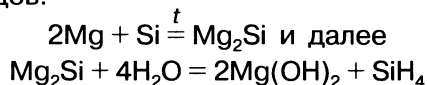


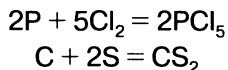
Рис. 53. Схема производства аммиака:

1 — компрессор; 2 — колонна синтеза; 3 — холодильник

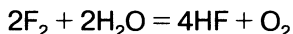
Однако не все водородные соединения неметаллов можно получить синтезом из простых веществ. В отличие от галогенов, кислорода, серы, азота и углерода водородные соединения кремния, фосфора, мышьяка и т. д. получают косвенным путем. Например, силан получают гидролизом силицидов:



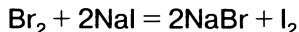
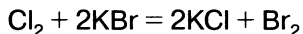
3. Окислительные свойства неметаллы проявляют также в реакциях с менее электроотрицательными неметаллами:



4. Окислительные свойства неметаллы, например фтор, могут проявлять и в реакциях со сложными веществами:

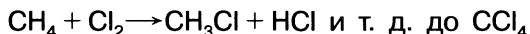


Среди продуктов этой реакции могут быть также OF_2 , O_2F_2 и др.

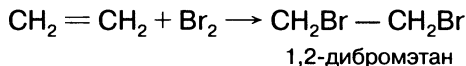


Нетрудно заметить, что галогены образуют своеобразный ряд активности: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$. Следует подчеркнуть, что для вытеснения менее активного галогена из раствора его соли более активным галогеном в качестве последнего нельзя брать фтор, так как он, подобно щелочным металлам, взаимодействует с водой.

5. Неметаллы, в частности галогены (но не фтор!), могут выступать в качестве окислителей в реакциях замещения и присоединения с органическими веществами:

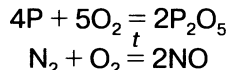


Эта реакция протекает по уже знакомому вам цепному свободнорадикальному механизму.



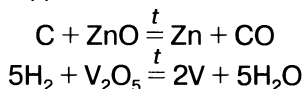
Восстановительные свойства неметаллы могут проявлять по отношению к неметаллам с большей электроотрицательностью, в первую очередь по отношению к кислороду, не говоря уже о фторе.

1. При взаимодействии с кислородом неметаллы образуют кислотные или несолеобразующие оксиды:

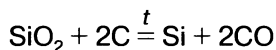


Еще раз подчеркнем, что последняя реакция чуть ли не единственный случай эндотермической реакции соединения.

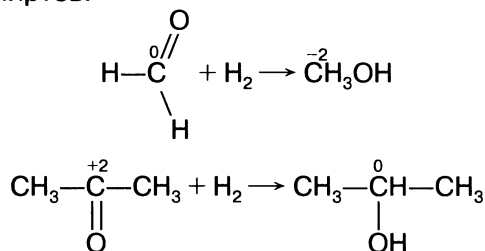
2. Неметаллы могут быть восстановителями, как вы уже знаете, и в металлургическом производстве:



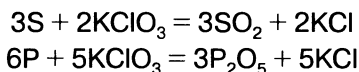
Углерод используют также и для восстановления кремния из его оксида:



А вот водород может быть восстановителем и в реакциях с органическими веществами, например с альдегидами или кетонами, восстанавливая их до спиртов:

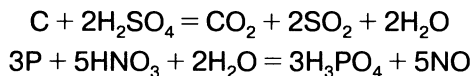


3. Восстановительные свойства неметаллы проявляют и при взаимодействии со сложными веществами — сильными окислителями, например:

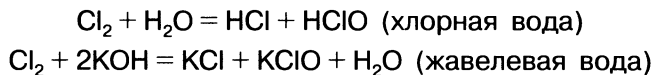


Оба процесса протекают при элементарном поджигании спички. Сера и бертоллетова соль входят в состав спичечной головки, а фосфор нанесен на боковинку спичечного коробка.

Другими сильными окислителями являются концентрированная серная и азотная кислоты:



4. Один и тот же неметалл может выступать и в роли окислителя, и в роли восстановителя в реакциях диспропорционирования:



1. Составьте методом электронного баланса уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием неметаллов.

- | | |
|---|---|
| а) $\text{Si} + \text{F}_2 \rightarrow$ | д) $\text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaBrO}_3 + \dots + \dots$ |
| б) $\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \dots$ | е) $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$ |
| в) $\text{C} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \dots + \dots$ | |
| г) $\text{Si} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | |

Какие свойства (окислительные или восстановительные) проявляют в этих реакциях неметаллы?

2. Применяемая в медицине иодная настойка является 5%-ным раствором кристаллического иода в этиловом спирте. Какой объем спирта, плотность которого 0,8 г/мл, требуется на приготовление 250 г такого раствора?

3. Смесь кремния, графита и карбоната кальция массой 34 г обработали раствором гидроксида натрия и получили при этом 22,4 л газа (н.у.). При обработке такой же порции смеси соляной кислотой получили 2,24 л газа. Определите массовый состав исходной смеси.

4. В закрытом сосуде взорвали 60 мл смеси кислорода с водородом. Объем парогазовой смеси, в которой вспыхивает тлеющая лучинка, оказался равным 48 мл. Определите объемные доли компонентов в исходной смеси.

5. При электролизе раствора хлорида натрия образовалось 250 кг 20%-ного раствора едкого натра. Определите объем образовавшегося при этом хлора (н.у.).

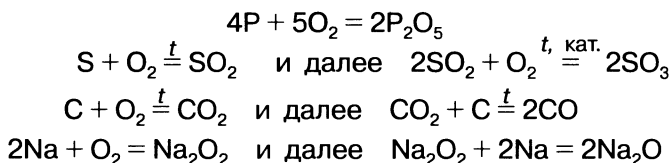
6. К 400 мл раствора сульфата меди прибавили раствор иодида калия. Выделившийся иод прореагировал с 80 мл 0,5 н раствора тиосульфата натрия. Определите молярную концентрацию раствора сульфата меди.

7. При пропускании 5 л (н.у.) сероводорода через 1 кг раствора сернистой кислоты образовалось 9,6 г серы. Найдите массовую долю сернистой кислоты в исходном растворе.

§ 28. Получение и свойства оксидов

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ

1. Оксиды получают взаимодействием простых веществ с кислородом — синтезом. Исключение составляют благородные газы, галогены, золото и платина:

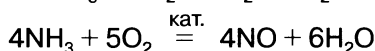
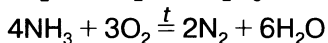
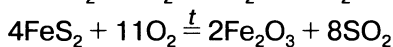
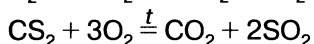
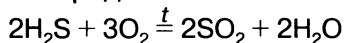


При температуре электрической дуги азот взаимодействует с кислородом с образованием оксида азота(II):



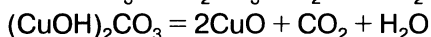
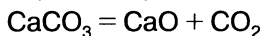
NO_2 может димеризоваться в N_2O_4 : $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$.

2. Оксиды могут быть получены при полном или неполном окислении сложных веществ кислородом:



3. Разложение сложных веществ при нагревании также приводит к образованию оксидов.

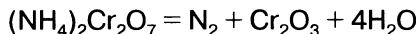
а) Разложение солей, например, различных типов карбонатов:



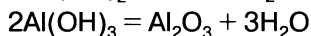
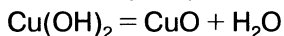
нитратов:



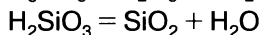
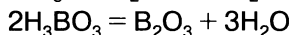
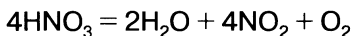
дихромата аммония (знаменитая имитация извержения вулкана):



б) Разложение оснований и амфотерных гидроксидов:



в) Разложение кислородсодержащих кислот:



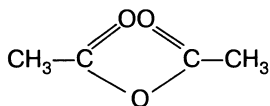
г) Разложение высших оксидов до низших:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ И КИСЛОТНЫХ ОКСИДОВ

Рассмотрим химические свойства оксидов в сравнительном плане (табл. 17).

Аналогами кислотных оксидов в органической химии могут служить ангидриды карбоновых кислот, например уксусный ангидрид

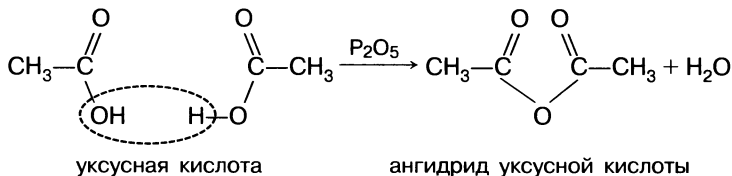


Слово «ангидрид» означает «безводный».

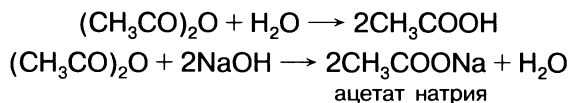
Химические свойства основных и кислотных оксидов

Свойства	Основные оксиды	Кислотные оксиды
1. Взаимодействие с гидроксидами противоположного класса	С кислотами: $\text{MgO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Со щелочами: $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2. Взаимодействие с оксидами противоположного класса	С кислотными оксидами: $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$ $\text{CrO} + \text{SO}_3 = \text{CrSO}_4$ $\text{BaO} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3$	С основными оксидами: $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_3$ $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} = 2\text{NaBO}_2$ $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{CaO} = \text{Ca}(\text{NO}_2)_2$
3. Взаимодействие с водой, если образуется растворимый гидроксид	$\text{SrO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2$ $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH}$	$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{HPO}_3$, далее $\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4$ и далее $2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
4. Окислительно-восстановительные свойства	Взаимодействие с восстановителями: $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ Взаимодействие с окислителями: $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{CuO}$ Диспропорционирование: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) = \text{CuSO}_4 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	Взаимодействие с восстановителями: $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgO}$ Взаимодействие с окислителями: $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{P}_2\text{O}_5$ Диспропорционирование: $\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_2 + \text{HClO}_3$

В органической химии ангидриды кислот получают межмолекулярной дегидратацией карбоновых кислот, например:

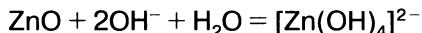
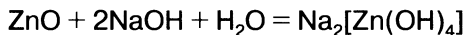
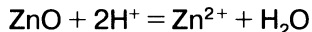
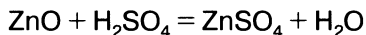


Подобно кислотным оксидам, ангидриды карбоновых кислот взаимодействуют с водой с образованием соответствующих кислот и со щелочами с образованием соли и воды:

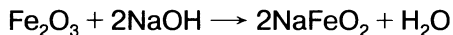


СВОЙСТВА АМФОТЕРНЫХ ОКСИДОВ

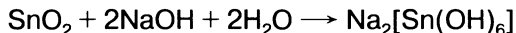
1. Основной характеристикой амфотерных оксидов является их взаимодействие как с кислотами, так и со щелочами с образованием солей:



Следовательно, амфотерные оксиды проявляют свойства как основных, так и кислотных оксидов. У различных амфотерных оксидов эта двойственность может быть выражена в разной степени. Например, оксид цинка одинаково легко растворяется и в кислотах, и в щелочах, т. е. у этого оксида основная и кислотная функции выражены примерно в равной мере. Оксид железа(III) обладает преимущественно основными свойствами и кислотные свойства проявляет только при сплавлении со щелочами:



Амфотерный оксид олова(IV) проявляет в основном кислотные свойства:

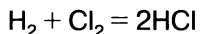


1. Оксид элемента(V) содержит 43,67% элемента. Найдите атомную массу этого элемента, запишите формулу его оксида, подтвердите характер данного оксида уравнениями химических реакций.
2. Найдите плотность по водороду газовой смеси, состоящей на 60% по объему из оксида серы(IV) и на 40% по объему из оксида углерода(IV).
3. Найдите массу 2м^3 оксида серы(IV) при температуре 27°C и давлении 3 атм.
4. Объем смеси оксида углерода(II) и кислорода составляет 200 мл (н.у.). После сжигания оксида углерода за счет находящегося в смеси кислорода объем уменьшился на 60 мл. Найдите объемный состав исходной смеси.
5. Смешали 0,5 л оксида азота(II) и 3 л воздуха. Весь оксид азота(II) превратился в оксид азота(IV). Найдите объемный состав смеси после реакции (н.у.).
6. 7,5 г смеси карбоната и гидрокарбоната цезия обработали соляной кислотой. При этом выделилось 0,672 л газа (н.у.). Определите массовые доли компонентов исходной смеси.
7. На сжигание 1 л паров горючего вещества израсходовано 3 л кислорода и получено при этом 1 л оксида углерода(IV) и 2 л оксида серы(IV) (н.у.). Выведите формулу вещества.

§ 29. Неорганические и органические кислоты

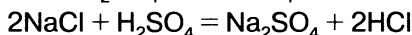
ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОТ

Бескислородные кислоты получают двумя основными способами. Первый заключается в синтезе соответствующих водородных соединений неметаллов из простых веществ с последующим растворением их в воде. Так в промышленности получают хлороводородную (соляную) кислоту:

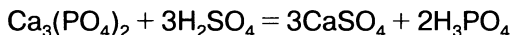


Аналогично можно получить и другие галогеноводородные кислоты.

Второй способ заключается в вытеснении галогеноводородов из твердых солей концентрированной серной кислотой:

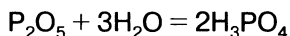
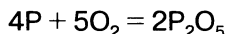
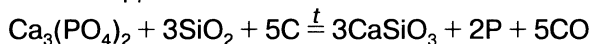


Этим же способом получают и некоторые кислородсодержащие кислоты, например фосфорную:

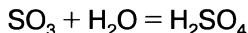


Образующуюся фосфорную кислоту отделяют от малорастворимого сульфата кальция. Поскольку такая кислота загрязнена большим количеством примесей, ее используют для производства фосфорных удобрений.

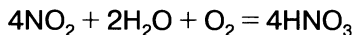
Чистую фосфорную кислоту получают термическим способом в несколько стадий, применяя в качестве сырья фосфат кальция. Из него вначале получают фосфор, который окисляют до оксида фосфора(V), а затем растворяют в воде:



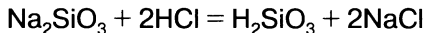
Растворением в воде соответствующих оксидов получают многие другие кислородсодержащие кислоты:



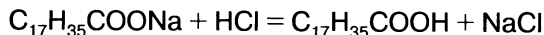
Азотную кислоту получают растворением в воде оксида азота(IV) в присутствии кислорода:



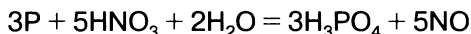
Нерастворимую кремниевую кислоту можно получить реакцией обмена между растворимым в воде силикатом и, например, соляной кислотой:



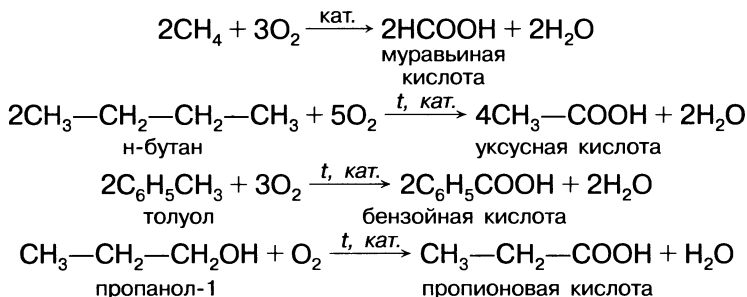
Аналогично можно получить нерастворимые в воде органические кислоты, например стеариновую:



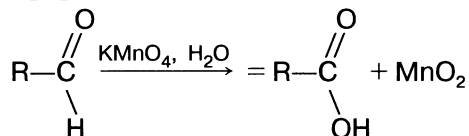
Некоторые кислоты можно получить из простых веществ действием на них сильных окислителей:



Основной метод получения органических кислот заключается в окислении соединений самых различных классов — углеводов, спиртов и др.:

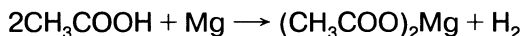
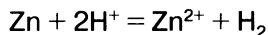
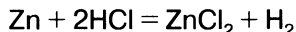


Альдегиды также легко окисляются до карбоновых кислот. Окисление можно проводить на холоду разбавленным раствором KMnO_4 , раствором CrO_3 в H_2SO_4 , H_2O_2 и пероксикарбоновыми кислотами:

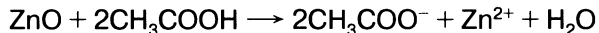
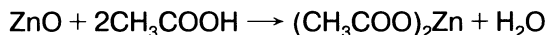
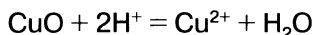
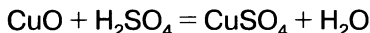


ОБЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОТ

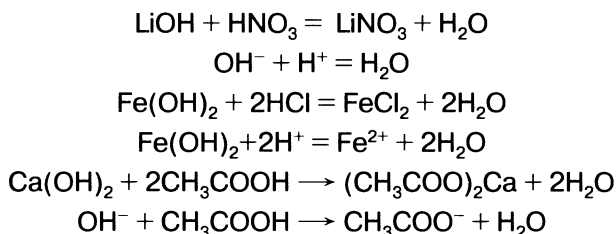
1. Как органические, так и неорганические кислоты взаимодействуют с металлами при соблюдении уже известных вам условий с образованием соли и водорода:



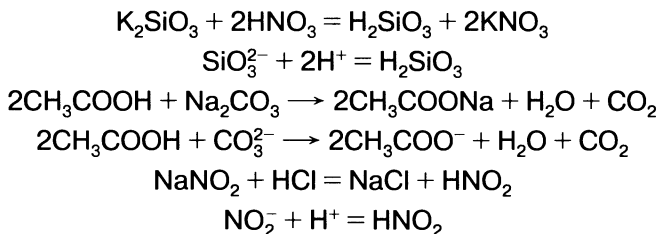
2. Кислоты взаимодействуют с основными и амфотерными оксидами, образуя соль и воду:



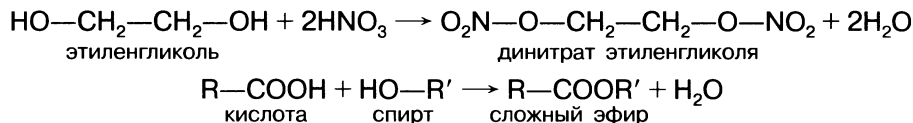
3. Кислоты взаимодействуют с основаниями, образуя соль и воду (так называемая реакция нейтрализации):



4. Кислоты взаимодействуют с солями, если в результате реакции образуется осадок, газ или малодиссоциирующее вещество:

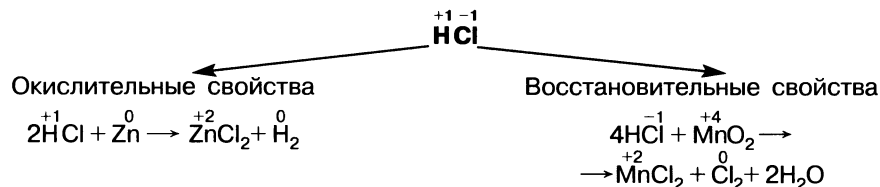


5. Как органические, так и неорганические кислоты образуют сложные эфиры, вступая в реакции этерификации:



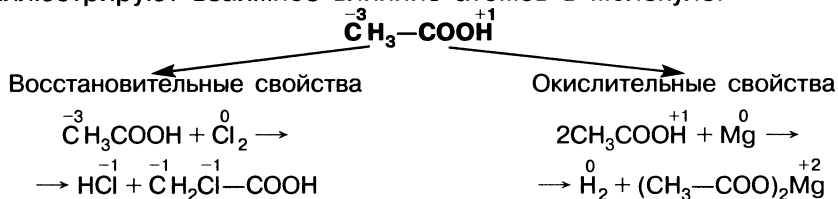
Взаимодействие кислот с металлами — окислительно-восстановительная реакция, где в качестве окислителя выступает катион водорода кислоты.

Однако и анион кислотного остатка может принимать участие в окислительно-восстановительном процессе. Следовательно, соединение, например HCl, проявляет двойственные свойства. Оно может быть как окислителем, так и восстановителем:

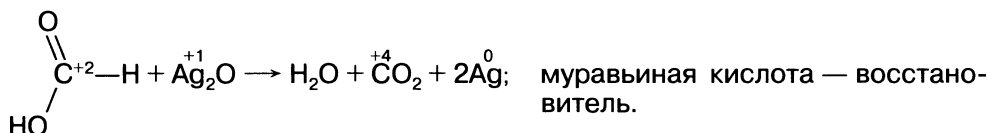
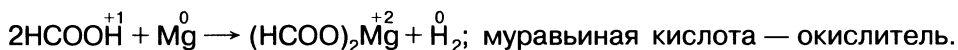


Аналогично можно рассмотреть и окислительно-восстановительные свойства органических кислот. Так, например, замещение атома водорода в радикале уксусной кислоты на галоген протекает за счет вос-

становительных свойств углерода метильной группы. Окислительные свойства кислота проявляет за счет карбоксильной группы. Разные функции атомов водорода в метиле CH_3 — и карбоксиле —COOH еще раз иллюстрируют взаимное влияние атомов в молекуле:

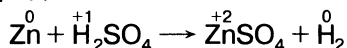


Окислительно-восстановительные свойства муравьиной кислоты обусловлены наличием в ее молекуле альдегидной группировки:



СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ

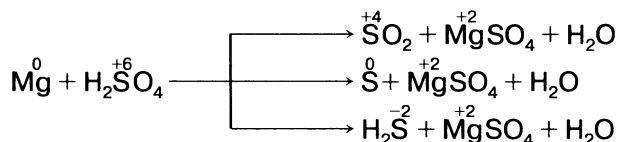
Особые свойства концентрированных серной и азотной кислот иллюстрируют роль воды в диссоциации электролитов. Ведь, как известно, концентрированная серная кислота состоит из практически недиссоциированных молекул. Разбавление же ее водой приводит к сильной гидратации молекул, выделению значительной энергии и практически полному распаду всех молекул на ионы. В растворе кислоты сульфат-ионы прочно спрятаны в гидратный панцирь, и окислителем поэтому выступает катион водорода:



Если же последовательно повышать концентрацию H_2SO_4 , то толщина гидратного слоя у сульфат-ионов будет уменьшаться, их окислительная способность возрастать и функции главного окислителя постепенно перейдут от катионов водорода $\overset{+1}{\text{H}}$ к $\overset{+6}{\text{S}}$ из сульфат-иона. Легко заметить, что $\overset{+6}{\text{S}}$ более сильный окислитель, чем $\overset{+1}{\text{H}}$. Последний окисляет только те металлы, которые располагаются в электрохимическом ряду напряжений до водорода, а концентрированная серная кислота (за счет $\overset{+6}{\text{S}}$) окисляет, кроме того, некоторые металлы, стоящие после водорода (рений, медь, германий, ртуть, серебро) и даже некоторые неметаллы (углерод, серу, бор).

Неметаллы и малоактивные металлы восстанавливают концентрированную серную кислоту до оксида серы(IV). Если же взять достаточно

активный металл, например магний или цинк, то продуктами восстановления могут быть также и сера, и сероводород. Содержание каждого из продуктов зависит от условий проведения реакции. Формально можно считать, что каждому атому серы $\overset{+6}{S}$ из серной кислоты удастся забрать у металла не только два электрона (и перейти в $\overset{+4}{S}$), но и шесть электронов (и перейти в $\overset{0}{S}$) и даже восемь (и перейти в $\overset{-2}{S}$):



Похожая ситуация складывается и с азотной кислотой, но, поскольку более маленький нитрат-ион удерживает вокруг себя меньше молекул воды по сравнению с сульфат-ионом, он сразу же отстраняет от участия в реакции конкурента-окислителя — катион водорода H^+ . Поэтому в реакциях с металлами и неметаллами (для последних берут преимущественно концентрированную азотную кислоту) продуктами восстановления будут различные оксиды азота (I, II, IV), свободный азот и даже аммиак (который немедленно образует с кислотой нитрат аммония NH_4NO_3), но только не водород (табл. 18).



1. Рассмотрите взаимное влияние атомов в молекуле пропионовой кислоты CH_3-CH_2-COOH по плану: а) влияние радикала на карбоксильную группу; б) влияние карбоксильной группы на радикал; в) влияние карбонильной группы на гидроксильную; г) влияние гидроксильной группы на карбонильную.
2. Расположите хлорпроизводные уксусной кислоты в порядке увеличения их силы как электролитов. Поясните ответ.
3. Сравните галогеноводородные кислоты HF и HCl по прочности их молекул и по силе.
4. В 12%-ной соляной кислоте массой 730 г растворили 33,6 л хлороводорода (н.у.). Найдите массовую долю хлороводорода в полученном растворе.
5. В 820 г 0,5%-ного раствора сернистой кислоты растворили еще 11,2 л сернистого газа (н.у.). Чему стала равна массовая доля кислоты в полученном растворе?
6. При взаимодействии соляной кислоты с 26 г смеси магния и его карбоната получили смесь газов. После сжигания этой смеси и конденсации водяных паров ее объем при нормальных условиях составил 3,74 л. Найдите массовую долю магния в исходной смеси.
7. Масса смеси хлоридов натрия и калия равна 6,34 г. После превращения хлоридов в сульфаты масса смеси увеличилась до 7,51 г. Определите массу хлорида натрия в исходной смеси.

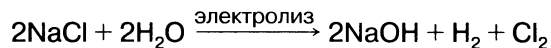
**Продукты взаимодействия простых веществ с азотной
и серной кислотами**

Кислоты Простые вещества	HNO ₃ (разб.)	HNO ₃ (конц.)	H ₂ SO ₄ (разб.)	H ₂ SO ₄ (конц., нагрев.)
Mg	Mg(NO ₃) ₂ NH ₄ NO ₃ , N ₂	Mg(NO ₃) ₂ N ₂ O	MgSO ₄ H ₂	MgSO ₄ H ₂ S
Al	Al(NO ₃) ₃ NH ₄ NO ₃ , N ₂	Пассивирует	Al ₂ (SO ₄) ₃ H ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃ H ₂ S
Zn	Zn(NO ₃) ₂ NH ₄ NO ₃ , N ₂	Zn(NO ₃) ₂ NO	ZnSO ₄ H ₂	ZnSO ₄ H ₂ S, S
Fe	Fe(NO ₃) ₃ N ₂ O	Пассивирует	FeSO ₄ H ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃ SO ₂ , S
Cr	Cr(NO ₃) ₃ NO	Пассивирует	CrSO ₄ H ₂	Cr ₂ (SO ₄) ₃ SO ₂
Cu	Cu(NO ₃) ₂ NO	Cu(NO ₃) ₂ NO ₂	—	CuSO ₄ SO ₂
P	H ₃ PO ₄ , NO	H ₃ PO ₄ , NO ₂	—	H ₃ PO ₄ , SO ₂
S	H ₂ SO ₄ , NO	H ₂ SO ₄ , NO ₂	—	SO ₂ , H ₂ O

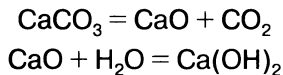
§ 30. Неорганические и органические основания

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОСНОВАНИЙ

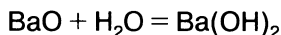
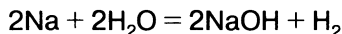
Щелочи получают электролизом растворов солей щелочных металлов. Как вы знаете, наряду со щелочью в результате этого процесса получают также водород и галоген:



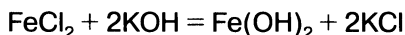
Гидроксиды щелочно-земельных металлов получают обжигом их карбонатов с последующим гашением образующихся оксидов водой:



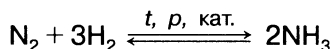
В лабораторных условиях щелочи можно получить взаимодействием щелочных или щелочно-земельных металлов или их оксидов с водой:



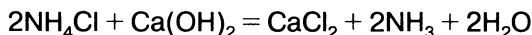
Нерастворимые основания получают реакцией обмена между растворами щелочи и соли соответствующего металла:



Бескислородные основания, например аммиак, получают синтезом:

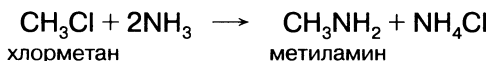


В лабораторных условиях аммиак может быть получен реакцией обмена между солями аммония и щелочами. Это известная вам качественная реакция на ион NH_4^+ :

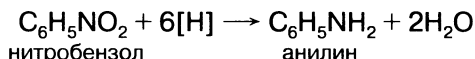


Для получения органических оснований — аминов — существуют два основных метода.

Алифатические амины получают замещением атома галогена в галогеналканах на аминогруппу:



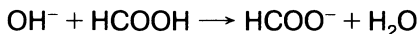
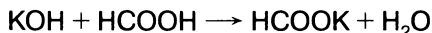
Ароматические амины получают восстановлением нитропроизводных ароматических углеводородов:



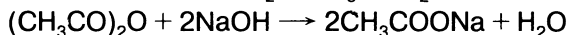
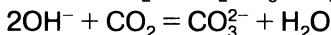
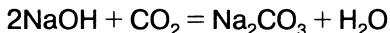
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВАНИЙ

Наиболее характерные свойства щелочей и нерастворимых в воде оснований вам хорошо известны.

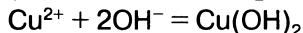
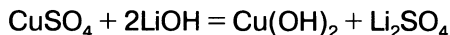
1. **Щелочи** взаимодействуют с кислотами:

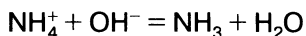
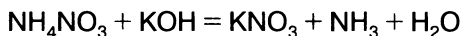


2. Щелочи взаимодействуют с кислотными оксидами и ангидридами карбоновых кислот:

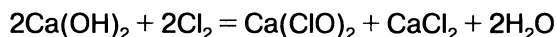


3. Щелочи взаимодействуют с солями:

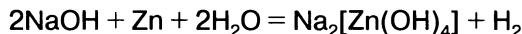




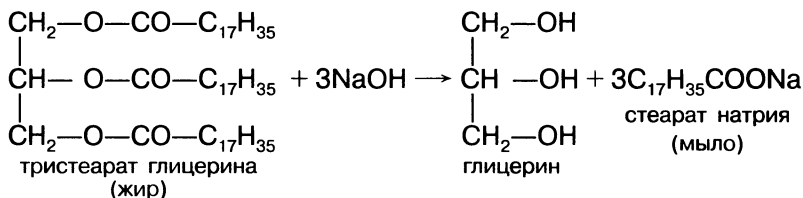
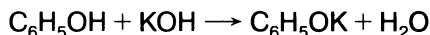
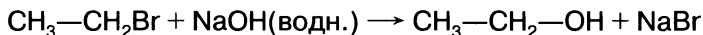
4. Кроме этих знакомых вам свойств, щелочи могут проявлять и особые свойства — взаимодействовать с некоторыми неметаллами:



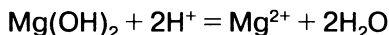
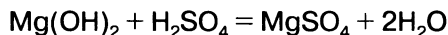
и с металлами:



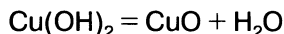
5. Щелочи взаимодействуют также и с органическими веществами — галогенпроизводными, фенолами, сложными эфирами и др.:



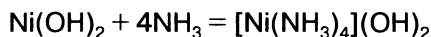
6. **Нерастворимые основания** взаимодействуют с кислотами:



и разлагаются при нагревании:



В качестве особых свойств нерастворимых оснований можно назвать комплексообразование:



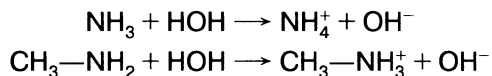
гидроксид

тетраамминникеля(II)

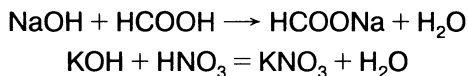
Лигандами могут быть и органические вещества. Например, этиленгликоль в щелочной среде образует с гидроксидом меди(II) комплексное соединение ярко-синего цвета. На этом свойстве основано его использование в органической химии для проведения качественных реакций на многоатомные спирты.

В современной химии под основаниями понимают не только гидроксиды металлов, которые при диссоциации образуют гидроксид-анионы, но также и бескислородные основания. Как можно объяснить, что такое неорганическое соединение, как аммиак, и многочисленные органические соединения — амины, пуриновые и пиримидиновые основания — проявляют основные свойства? Так, при растворении в воде

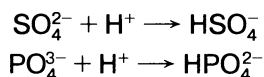
аммиака и метиламина с помощью индикатора обнаруживают гидроксид-анионы:



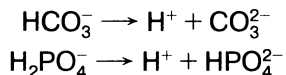
Можно сделать вывод, что основания — это вещества, способные присоединять к себе протоны, т. е. отбирать их у других веществ, например у воды. Кстати, щелочи вовсе не противоречат такому представлению об основаниях, так как они успешно отрывают протоны у кислот, образуя при этом воду:



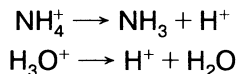
Ионные уравнения показывают, что от кислоты забирает протон не щелочь, а гидроксид-анионы. Однако присоединять к себе протоны могут не только эти ионы, но и другие, например:



Отдавать же протоны могут не только нейтральные молекулы, например молекулы кислот, но и ионы, как положительные, так и отрицательные, например:



или



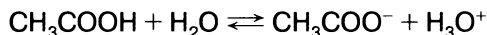
Рассмотрение подобных процессов позволило в 1923 г. двум выдающимся химикам, Й. Бренстеду и Т. Лоури, выдвинуть новую теорию кислот и оснований, основанную на представлениях о *переходе протонов от кислоты к основанию*. Вероятно, авторы этой теории опирались на аналогию с окислительно-восстановительными реакциями, в которых происходит переход электронов от окислителя к восстановителю, только в кислотно-основных реакциях осуществляется переход протонов от кислоты к основанию.

Согласно этой теории

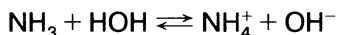
! **Кислоты** представляют собой вещества или ионы, которые отдают протоны, т. е. являются донорами катионов водорода.

Основания — это вещества или ионы, которые присоединяют протоны, т. е. являются акцепторами катионов водорода.

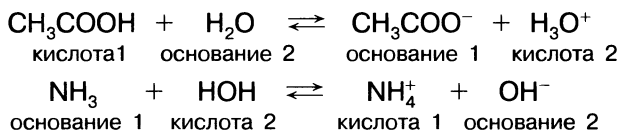
Например, в равновесии с уксусной кислотой вода, несомненно, проявляет свойства основания:



В равновесии же с аммиаком вода, наоборот, выступает в роли кислоты:



Если внимательно присмотреться к каждому из равновесий, то не сложно заметить, что в равновесной смеси всегда содержатся четыре типа частиц (две из них являются кислотами, а две другие — основаниями):



Обратите внимание на то, что каждая равновесная смесь состоит из двух сопряженных пар кислот и оснований и в каждой сопряженной паре кислота и основание отличаются друг от друга на один протон:

- 1) CH_3COOH (кислота) и CH_3COO^- (сопряженное основание),
 H_2O (основание) и H_3O^+ (сопряженная кислота);
- 2) NH_3 (основание) и NH_4^+ (сопряженная кислота),
 H_2O (кислота) и OH^- (сопряженное основание).

Нетрудно сделать вывод, что каждая кислота имеет сопряженное основание и, наоборот, каждое основание имеет сопряженную кислоту. Сильной кислоте всегда соответствует слабое сопряженное основание, а слабой кислоте — сильное сопряженное основание. Верным будет и обратное утверждение.

Таблица 19

Основные свойства аммиака и аминов

Реагент	Аммиак NH_3	Метиламин $\text{CH}_3\text{—NH}_2$	Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$
HCl	$\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{—NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{CH}_3\text{—NH}_3]^+\text{Cl}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_3]^+\text{Cl}^-$
H ₂ O	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$\text{CH}_3\text{—NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{CH}_3\text{—NH}_3]^+ + \text{OH}^-$	Обменная реакция с водой не характерна из-за влияния фенила на аминогруппу
Основные свойства ослабевают в ряду $\text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$			

Поскольку вода может в одних случаях отдавать протон, а в других принимать его, то ее иногда называют *амфипротонным соединением*. Проявление водой свойств кислоты или основания зависит от того, с какими веществами она взаимодействует. Такое поведение характерно и для амфотерных гидроксидов (неорганических соединений) и аминокислот (органических соединений). Последние мы рассмотрим в следующем параграфе.

Обобщенно свойства бескислородных оснований — аммиака и аминов — представлены в таблице 19.



1. Почему фенол относят к кислотам, а анилин — к основаниям? Что общего во влиянии гидроксогруппы и аминогруппы на фенильный радикал?
2. Расположите аммиак, метиламин, дифениламин и анилин в порядке усиления основных свойств. Объясните свой ряд.
3. Как изменяются основные свойства летучих водородных соединений в пределах одного периода? Рассмотрите это на примере соединений элементов второго периода. Обоснуйте свой ответ.
4. Как изменяются основные свойства летучих водородных соединений одной подгруппы? Почему? Рассмотрите это на примере соединений элементов VA группы. Обоснуйте свой ответ.
5. Найдите массовую долю гидроксида натрия в растворе, полученном при взаимодействии 0,23 г натрия и 130 мл воды.
6. В 40 г 5%-ного раствора гидроксида натрия растворили еще 0,12 г натрия. Рассчитайте массовую долю щелочи в полученном растворе.
7. Рассчитайте массу хлорида метиламмония, необходимого для получения 30 л метиламина (н.у.), если его выход составляет 80% от теоретически возможного.
8. Органическое вещество содержит 38,7% углерода, 45,15% азота и 16,15% водорода. Напишите структурную формулу данного амина.
9. При растворении 8 г сплава цинка с алюминием в растворе щелочи выделилось 7,616 л водорода (н.у.). Определите массовые доли компонентов исходной смеси.
10. При растворении 26,4 г сплава калия с натрием в воде выделилось 8,96 л водорода (н.у.). Определите массовую долю компонентов исходного сплава.

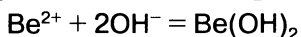
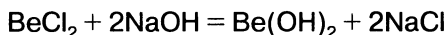
§ 31. Амфотерные неорганические и органические вещества

К амфотерным, т. е. двойственным по химической природе, соединениям относят, как вы уже знаете, оксиды переходных металлов, а также оксиды бериллия, алюминия, свинца, олова и некоторых других металлов. Свойства таких оксидов мы уже рассмотрели. Кроме них,

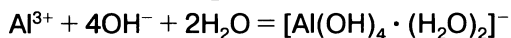
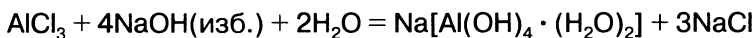
амфотерными являются и соответствующие этим оксидам гидроксиды (неорганические соединения), а также аминокислоты (органические соединения).

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АМФОТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Как и любые другие нерастворимые гидроксиды, амфотерные гидроксиды могут быть получены реакцией обмена между растворами соли соответствующего металла и щелочи:

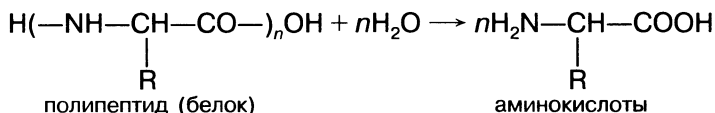


Золотое правило математики о неизменности суммы при перемене мест слагаемых в химии соблюдается не всегда. Если приливать по каплям раствор щелочи к раствору соли, то искомым осадок легко получается. Если же, наоборот, добавлять по каплям раствор соли к раствору щелочи, то образующийся при этом осадок легко растворяется в избытке щелочи, что связано с амфотерностью полученного гидроксида, например:



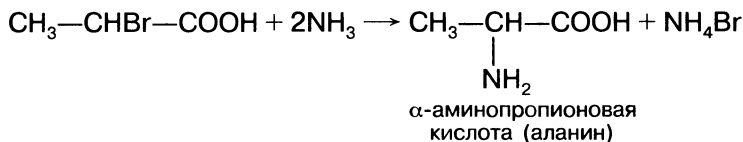
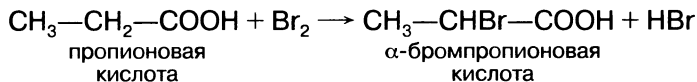
Амфотерные органические соединения — аминокислоты — получают двумя основными способами: гидролизом белков и из карбоновых кислот через хлорпроизводные.

Схематично гидролиз белков можно представить с помощью следующей записи:



Поскольку белки представляют собой полипептиды, содержащие остатки различных аминокислот, в результате гидролиза образуется не одна аминокислота, а смесь аминокислот. В промышленности для получения отдельных аминокислот эту смесь разделяют с помощью различных физических и химических методов.

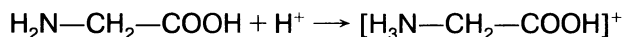
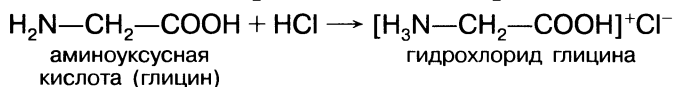
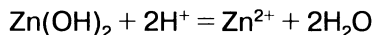
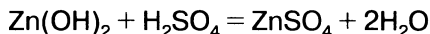
Синтез отдельных аминокислот из карбоновых проводят в две стадии, например:



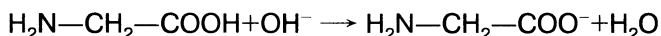
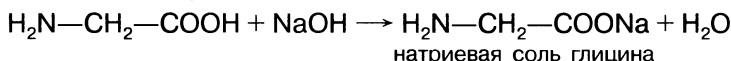
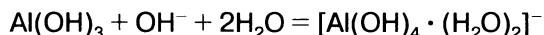
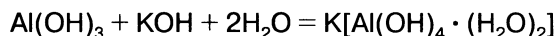
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМФОТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Химические свойства амфотерных оксидов нами уже были рассмотрены. Поэтому остановимся на изучении химических свойств амфотерных гидроксидов и аминокислот.

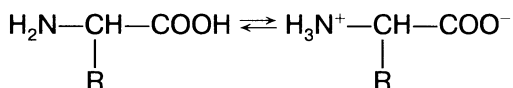
1) Амфотерные гидроксиды и аминокислоты взаимодействуют с сильными кислотами, проявляя при этом основные свойства:



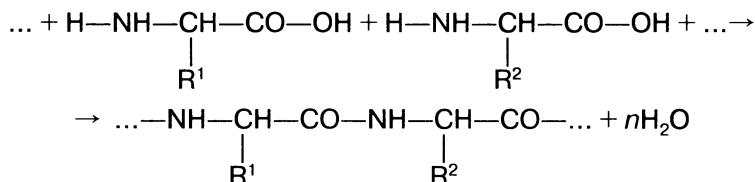
2) Взаимодействуя со щелочами — сильными основаниями, амфотерные гидроксиды и аминокислоты также образуют соли, но проявляют при этом кислотные свойства:



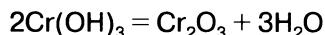
3) К особым свойствам аминокислот как амфотерных соединений следует отнести образование биполярного иона:



4) Наиболее важным специфическим свойством аминокислот как бифункциональных соединений является реакция поликонденсации, лежащая в основе биосинтеза белковых молекул:

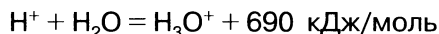


При нагревании амфотерные гидроксиды, так же как и все нерастворимые гидроксиды, разлагаются на оксид и воду:




Как известно, вода является амфотерным соединением, поскольку в одних случаях она может выступать донором протонов, а в других — акцептором. При растворении кислот в воде она выступает в роли ос-

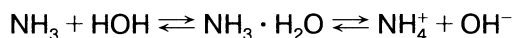
нования и отрывает от их молекул протоны. Откуда же берется энергия для разрыва прочных молекул, например хлороводорода? Все дело в том, что протон, к которому такую нешуточную страсть питают молекулы воды, имеет заряд $+1$ и удивительно малый размер. Если у других ионов диаметр порядка 10^{-11} м, то у H^+ , полностью лишенного электронной оболочки, диаметр равен приблизительно 10^{-15} м, т. е. в сотни тысяч раз меньше. Из-за этого протон имеет очень большую напряженность положительного электрического поля, а потому он буквально вонзается в отрицательный полюс молекулы воды, образуя с ней очень прочное соединение. При этом выделяется значительная энергия:



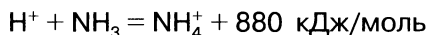
Гидратация образовавшегося иона гидроксония также сопровождается выделением значительного количества энергии. В сумме эта энергия больше той, что требуется для отрыва протона от молекул хлороводорода.

 Энергию, выделяющуюся при соединении протона с молекулой какого-либо вещества, называют **энергией сродства к протону**.

Почему же, имея внушительное значение сродства к протону, равное 690 кДж/моль, вода не может оторвать протоны у аммиака, а, наоборот, отдает их ему, т. е. выступает в роли кислоты?



Очевидно, потому, что сродство к протону у аммиака значительно больше такового у воды:

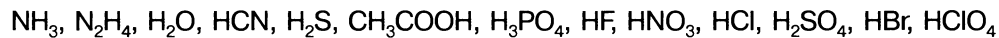


Понятно, что присоединение протона к аммиаку энергетически выгоднее, чем присоединение протона к воде. Поэтому в борьбе за протон аммиак, как и органические основания (амины, пуриновые, пиримидиновые), одерживает победу над водой.

Внешне простые, как бы не химические процессы растворения хлороводорода, аммиака и других веществ в воде на самом деле представляют собой кислотно-основные взаимодействия, которые сопровождаются значительными энергетическими эффектами.

Но не только вода и аммиак обладают сродством к протону. Эта характеристика является универсальной и для других веществ и ионов.

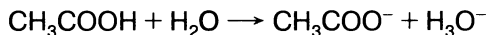
Если расположить важнейшие кислотно-основные соединения в порядке убывания их сродства к протону, то получится следующий ряд:



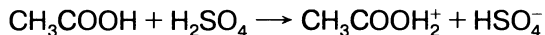
Каждый представитель этого ряда должен акцептировать протоны, т. е. быть основанием, при взаимодействии с любым соседом, расположенным в этом ряду правее, так как в сравнении с ним имеет боль-

шее сродство к протону. Но тогда получается, что *каждый представитель этого ряда является амфотерным*, так как он может быть и кислотой, и основанием, в зависимости от того, с каким веществом он взаимодействует.

Так, например, при растворении в воде уксусная кислота выступает в роли кислоты, отдавая протоны:

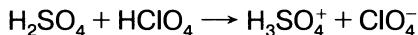


При растворении же в безводной серной кислоте уксусная кислота выступает уже в роли основания, так как принимает протоны у серной кислоты:



Существование ионов ацилония $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ (их так называют по аналогии с ионами аммония) доказано опытным путем.

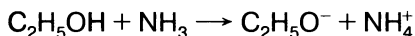
В свою очередь, при растворении серной кислоты в хлорной, сродство к протону у которой заметно меньше, серная кислота выступает уже в роли основания, принимая протоны у хлорной кислоты:



Следовательно, любой растворитель сам по себе не кислота и не основание. Он становится кислотой или основанием лишь при взаимодействии с другим веществом и по отношению к другому веществу. Это важнейший вывод протонной теории, которая доказывает относительность понятий «кислота» и «основание». Эти понятия оказались относительными, как, видимо, и все в этом мире.

С точки зрения протонной теории деление кислот и оснований на сильные и слабые также относительно — все зависит от растворителя. Например, такие кислоты, как H_2S , HCN , CH_3COOH , H_3BO_3 , являются слабыми электролитами, поскольку при растворении в воде ее молекулы способны отнять протоны лишь у небольшого числа молекул этих кислот. Однако если растворить эти кислоты в жидком аммиаке, сродство к протону у которого выше, чем у воды, то все эти кислоты окажутся столь же сильными электролитами, как и серная кислота в водном растворе.

Приведем также пример и из органической химии. Как известно, спирты в водном растворе кислотных свойств почти не проявляют, но в жидком аммиаке они выступают как кислоты, например:



Наоборот, в органической уксусной кислоте, сродство к протону у которой заметно меньше, чем у воды, даже такие сильные кислоты, как хлорная, серная, азотная, будут диссоциировать значительно хуже, чем в водном растворе. Степень диссоциации этих кислот для 1%-ного раствора в уксусной кислоте составляет всего лишь 4% у HClO_4 , 0,25% у H_2SO_4 и 0,06% у HNO_3 .



1. Какие вещества, известные вам из органической и неорганической химии, относят к амфотерным? Приведите примеры и обоснуйте амфотерность этих веществ уравнениями химических реакций.
2. Как развивались представления о кислотно-основных свойствах веществ от теории электролитической диссоциации до протонной теории?
3. В чем заключаются основные положения теории кислот и оснований Бренстеда—Лоури?
4. Как зависят свойства оксидов и гидроксидов некоторых переходных металлов, например хрома и марганца, от степеней окисления этих элементов в соединениях? Подтвердите свой ответ уравнениями химических реакций.
5. Какие химические реакции подтверждают амфотерность свойств белков?
6. Как взаимодействует гидроксид хрома(III) с соляной кислотой и раствором гидроксида натрия? Запишите уравнения реакций по аналогии с таковыми для гидроксида алюминия.
7. К 200 мл одномолярного раствора сульфата алюминия прилили 500 мл 2,6 М раствора гидроксида калия. Определите массу выпавшего осадка и молярные концентрации солей в образовавшемся растворе, если его объем составил 690 мл.
8. При электролизе раствора хлорида натрия было израсходовано такое количество электричества, которое способно осадить 96 кг меди. Найдите массу гидроксида натрия, образовавшегося в результате исходного электролиза.

§ 32. Генетическая связь между классами неорганических и органических веществ

Единство и многообразие химических веществ наиболее ярко проявляется в генетической связи между ними, отражающей происхождение каждого из веществ. Основными признаками **генетической связи** между веществами являются следующие:

химические вещества представляют собой различные формы существования разных химических элементов;

эти вещества связаны между собой взаимопревращениями.

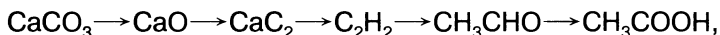
Частным случаем генетической связи является генетический ряд. Основные признаки генетического ряда следующие:

все вещества данного ряда образованы одним химическим элементом;

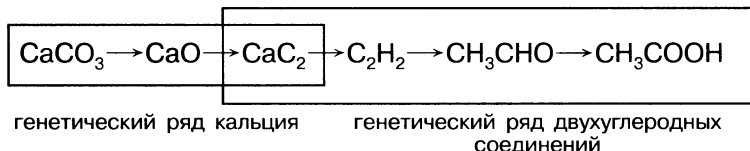
все вещества данного ряда относят к разным классам, т. е. они представляют собой различные формы существования одного и того же химического элемента;

все вещества данного ряда связаны между собой взаимопревращениями.

Например, ряд превращений, записанный с помощью следующей схемы:



отражает генетическую связь между различными классами органических и неорганических соединений и состоит как бы из двух генетических рядов:



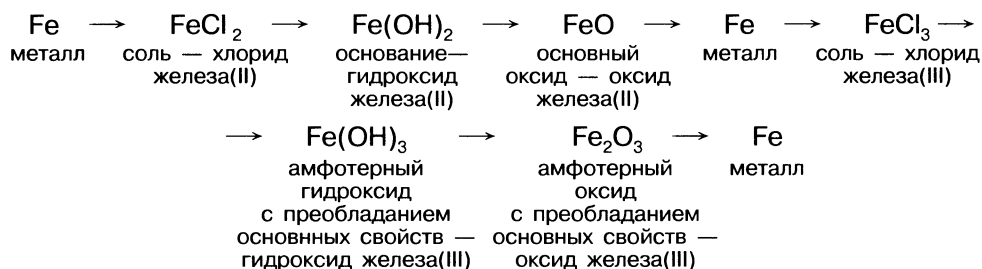
Легко заметить, что основным признаком генетического ряда в органической химии является одинаковое число атомов углерода в молекулах соединений, связанных взаимопревращениями.

! **Генетическим** называют ряд веществ, образованных одним химическим элементом или одинаковым числом атомов углерода. Эти вещества принадлежат к разным классам и связаны взаимопревращениями. Генетический ряд отражает общность происхождения веществ.

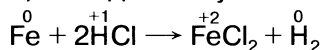
В неорганической химии можно выделить три типа генетических рядов.

1. Генетический ряд металла. Наиболее богат генетическими связями ряд металла, который в соединениях имеет разные значения степеней окисления.

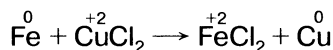
Примером такого ряда может служить генетический ряд железа со степенями окисления +2 и +3:



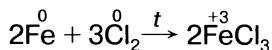
Напомним, что для окисления железа в хлорид железа(II) нужно взять более слабый окислитель, чем для получения хлорида железа(III):



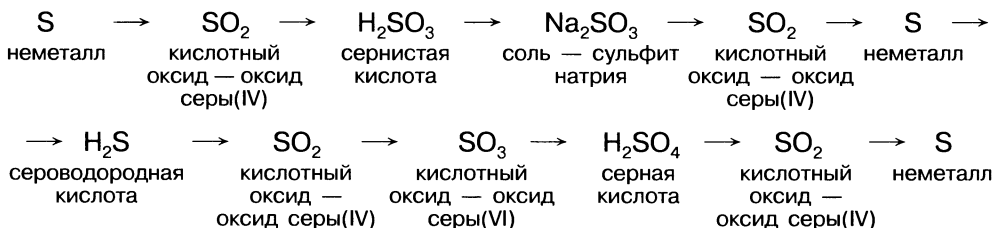
Аналогичный результат может быть получен при взаимодействии железа с раствором соли:



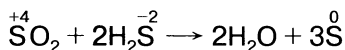
А вот при взаимодействии железа с хлором, который является более сильным окислителем, образуется соль железа(III):



2. Генетический ряд неметалла. Как и в случае с рядом металла, более богат генетическими связями ряд неметалла, проявляющего различные степени окисления в соединениях, например генетический ряд серы со степенями окисления +4, +6 и -2:

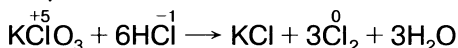


При переходе от оксида неметалла к свободному неметаллу можно руководствоваться несложным правилом: чтобы получить простое вещество из окисленного соединения неметалла, нужно взять само восстановленное его соединение, например летучее соединение неметалла. В данном случае:

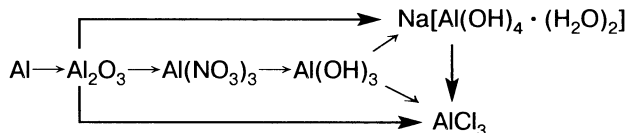


По этой реакции в природе из вулканических газов образуется сера.

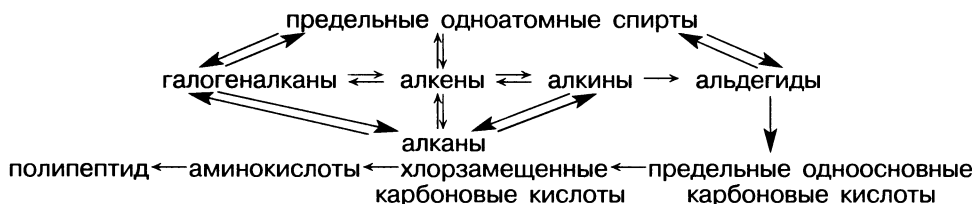
Аналогично для хлора:



3. Генетический ряд металла, которому соответствуют амфотерные оксид и гидроксид. Такой ряд очень богат генетическими связями, так как оксиды и гидроксиды такого металла проявляют в зависимости от сореагента то свойство кислоты, то свойства основания. Например, хорошо знакомый вам генетический ряд алюминия:



4. Генетические ряды в органической химии. В органической химии также следует различать более общее понятие — «генетическая связь» и более частное — «генетический ряд». Если основу генетического ряда в неорганической химии составляют вещества, образованные одним и тем же элементом, то основу генетического ряда в органической химии составляют соединения с одинаковым числом атомов углерода в молекуле. Рассмотрим генетический ряд органических веществ, в который включим наибольшее число классов соединений:

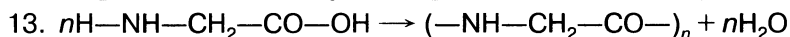
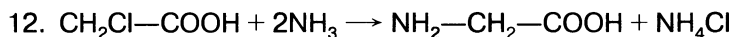
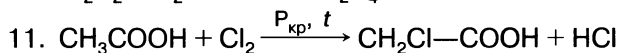
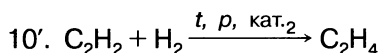
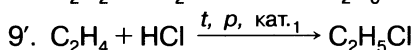
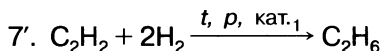


Например:

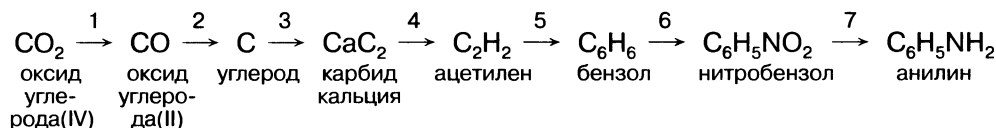


Каждой цифре около стрелки соответствует определенное уравнение реакции (уравнение обратной реакции обозначено цифрой со штрихом):

1. $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{свет}} \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$
3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + [\text{O}] \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{Ag}\downarrow$
5. $\text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{t, \text{кат.}} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
6. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t, p, \text{кат.}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
7. $\text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{t, \text{кат.}} \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2$
8. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t, \text{кат.}} \text{CH}_3\text{CHO}$
9. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \xrightarrow{\text{OH}^-, \text{спирт}} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$
10. $\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{t, \text{кат.}} \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$
- 2'. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
- 3'. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{кат.}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- 5'. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{t, \text{кат.}} \text{C}_2\text{H}_6$
- 6'. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{t, \text{кат.}} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$

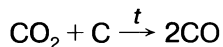


Под определение генетического ряда не подходит последний переход — образуется продукт не с двумя, а с множеством углеродных атомов, но зато с его помощью наиболее многообразно представлены генетические связи. И наконец, приведем примеры **генетической связи между классами органических и неорганических соединений**. Например, рассмотрим схему получения анилина — органического вещества из углекислого газа — неорганического соединения:



Воспользуемся возможностью повторить названия реакций, соответствующих предложенным переходам.

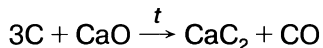
1. Восстановление оксида углерода(IV):



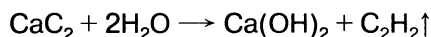
2. Восстановление оксида углерода(II):



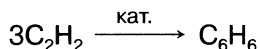
3. Получение карбида кальция:



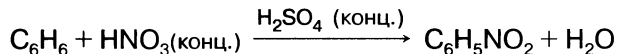
4. Гидролиз карбида кальция:



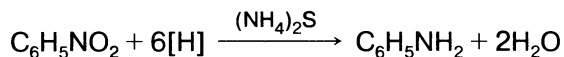
5. Тримеризация ацетилена:



6. Нитрование бензола:

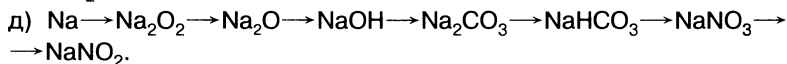
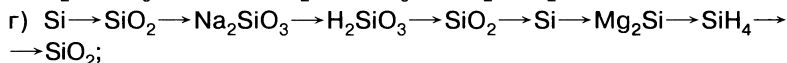
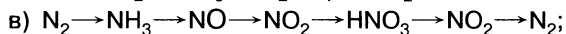
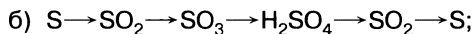
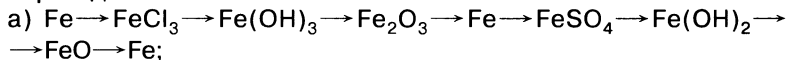


7. Восстановление нитробензола в анилин — реакция Зинина:

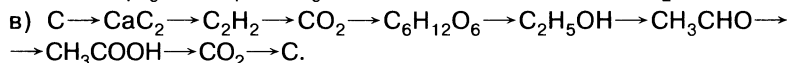
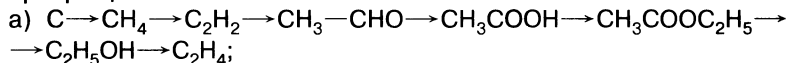




1. Запишите уравнения реакций, иллюстрирующих следующие переходы:



2. Запишите уравнения реакций, иллюстрирующих следующие превращения:

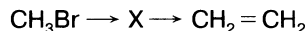


3. Какой объем бензола (плотность 0,88 г/мл) можно получить двухстадийным синтезом из 71,1 кг технического карбида кальция, содержащего 10% примесей, если выход продукта реакции на первой стадии процесса составляет 90%, на второй — 45%?

4. Некоторый спирт подвергли окислению, при этом образовалась одноосновная карбоновая кислота. При сжигании 13,2 г этой кислоты получили оксид углерода(IV), для полной нейтрализации которого потребовалось 192 мл раствора гидроксида калия с массовой долей 28% (плотность 1,25 г/мл). Определите молекулярную формулу исходного спирта.

5. В электропечи прокалили 14 кг оксида кальция и 12 кг кокса. Продукт реакции обработали избытком воды. Какое вещество осталось в избытке после прокаливания смеси и чему равна масса избытка? Сколько килограммов карбида кальция получили на первой стадии реакции? Чему равен объем (н.у.) выделившегося ацетилена?

6. Определите формулу вещества X в цепочке превращений:



7. Сплав меди с цинком массой 2 г растворили в азотной кислоте. Полученный раствор обработали избытком щелочи. После прокаливания всего осадка образовался оксид меди(II) массой 2,4 г. Определите массовую долю меди в сплаве.

8. При сплавлении кремнезема с содой было получено 6,1 г силиката натрия. Выделившийся газ был поглощен 10%-ным раствором NaOH объемом 18 мл (плотность 1,11 г/мл). Определите состав образовавшейся соли и ее массовую долю в растворе.

Глава 5

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

§ 33. Водород

УНИКАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИИ ВОДОРОДА

1. Водород — единственный элемент периодической системы, местоположение которого неоднозначно. Его химический символ в таблице Менделеева записан дважды: и в IA, и в VIIA группах. Это объясняется тем, что водород имеет ряд свойств, объединяющих его как со щелочными металлами, так и с галогенами (табл. 20).

2. В природе водород существует в виде трех изотопов с массовыми числами 1, 2 и 3, свойства которых настолько различны, что им в отличие от изотопов всех других элементов даже присвоены собственные названия и символы: протий ${}^1_1\text{H}$, дейтерий ${}^2_1\text{D}$ и тритий ${}^3_1\text{T}$.

Первые два являются стабильными изотопами, а третий радиоактивен. В природной смеси изотопов преобладает протий. Количественные соотношения между изотопами $\text{H} : \text{D} : \text{T}$ составляют $1 : 1,46 \cdot 10^{-5} : 4,00 \cdot 10^{-15}$.

Тритий — основа водородной бомбы, которая во много раз мощнее атомной, перспективное термоядерное горючее.

3. В атоме водорода валентный электрон не экранирован от ядра другими электронами — он находится непосредственно в сфере притяжения ядра. Это, в свою очередь, обуславливает особенности свойств как самого водорода, так и его катиона H^+ (точнее, особого иона гидроксония, или гидрония, H_3O^+), а также образование особой водородной химической связи. (Вспомните ее разновидности — межмолекулярную и внутримолекулярную водородные связи и их значение.) Водородная связь, как вы знаете, играет важную роль в ассоциации молекул низкомолекулярных веществ — воды, спиртов, карбоновых кислот, а также участвует в организации структур важнейших биополимеров — белков, нуклеиновых кислот, углеводов.

4. Из звездного вещества, 90% которого составляют водород и гелий, в результате термоядерных реакций синтезируются ядра более тяжелых элементов. Ядерные реакции на Солнце сопровождаются выделением гигантского количества энергии, которая обеспечивает жизнь на Земле.

5. Ион водорода, точнее протон, сильно отличается от всех других ионов, находящихся в веществах и растворах. Например, даже в простейшем ионе лития ядро окружено двухэлектронным облаком и имеет радиус иона 60 пм¹. Протон же (ион водорода) электронов не имеет, и

¹ 1 пм (пикометр) = 10^{-12} м.

**Сравнение свойств водорода со свойствами щелочных металлов
и галогенов**

Сходство со щелочными металлами	Сходство с галогенами
На внешнем и единственном энергетическом уровне атом водорода содержит один электрон. Водород относят к s-элементам	До завершения внешнего и единственного уровня атому водорода, как и атомам галогенов, недостает одного электрона
Сродство к электрону составляет 72,76 кДж/моль (у лития 57 кДж/моль), что значительно меньше, чем у галогенов (у фтора 333 кДж/моль)	Энергия ионизации равна 1312,1 кДж/моль (у фтора, например, первая энергия ионизации составляет 1681 кДж/моль), что значительно больше, чем у щелочных металлов (у лития, например, первая энергия ионизации составляет только 520 кДж/моль)
Водород проявляет восстановительные свойства и по значению относительной электроотрицательности уступает практически всем неметаллам, кроме кремния. В результате окисления водород в соединениях чаще всего имеет степень окисления +1	Водород, как и галогены, в соединениях со щелочными и щелочно-земельными металлами имеет степень окисления –1
Предполагают наличие в космосе твердого водорода с металлической кристаллической решеткой. Твердый водород, вероятнее всего, образует ядра таких планет Солнечной системы, как Сатурн и Юпитер	Подобно первым галогенам (фтору и хлору), водород при обычных условиях газ. Его молекулы, как и молекулы галогенов, двухатомны и образованы за счет ковалентной неполярной связи
Водород — сильный восстановитель, его восстановительные свойства подтверждены включением в ряд стандартных электродных потенциалов металлов	Водород проявляет окислительные свойства в реакциях со щелочными и щелочно-земельными металлами, образуя при этом твердые солеподобные соединения — гидриды (NaH , CaH_2), подобные галогенидам

его радиус равен всего лишь 0,001 пм. Этот факт и объясняет потрясающую способность к быстрому переносу протонов от одних молекул к другим. Молекулы воды и молекулы или ионы других растворенных веществ (аммиака, карбоновых кислот, спиртов, электролитов и др.) непрерывно обмениваются протонами. В результате, присоединяясь к молекуле или иону растворенного вещества, протон немедленно и силь-

но изменяет в них распределение электрических зарядов и, следовательно, влияет на их реакционную способность, активизируя ее. Поэтому протон и его источники (в первую очередь кислоты) катализируют огромное число химических реакций.

6. У водорода можно также заметить сходство с элементами IVa группы. Например, атом водорода, как и атом углерода, имеет лишь половину от максимально возможного числа внешних электронов.

Эти особенности водорода предопределили многочисленные предложения химиков отвести ему в таблице Менделеева одну протяженную клетку — полосу над всеми элементами второго периода до гелия.

ВОДОРОД В ПРИРОДЕ

Во Вселенной водород является самым распространенным элементом — на его долю приходится около 75% массы Вселенной, или свыше 90% всех ее атомов.

В составе воды водород входит в важнейшую геологическую оболочку Земли — гидросферу.

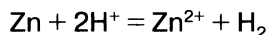
Он образует наряду с углеродом все органические вещества, т. е. входит в состав живой оболочки Земли — биосферы.

В земной коре — литосфере — массовое содержание водорода составляет всего лишь 0,88%, т. е. он занимает 9-е место среди всех элементов. Но по числу атомов, приходящихся на долю водорода, ему принадлежит почетное 3-е место.

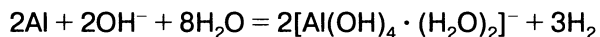
Молекулярный водород встречается только в верхних слоях атмосферы; его содержание составляет менее миллионной части общего объема воздушной оболочки Земли.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА

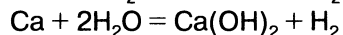
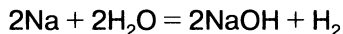
В лабораторных условиях для получения водорода наиболее часто используют взаимодействие соляной или разбавленной серной кислоты с цинком:



Водород можно также получить взаимодействием алюминия с растворами щелочей:

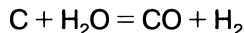


Иногда для получения водорода используют взаимодействие щелочных или щелочно-земельных металлов с водой:

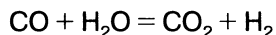


В промышленности наиболее известны два конверсионных способа получения водорода (от лат. *conversio* — изменение).

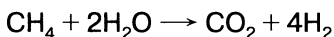
1) Конверсия водяного пара с раскаленным коксом:



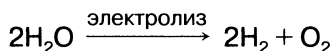
и далее



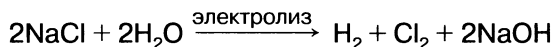
2) Конверсия метана с водяным паром в присутствии никелевого катализатора при температуре 1300 °С:



В промышленности водород также получают электролизом воды в присутствии щелочи или серной кислоты:



Как побочный продукт при электролизе водных растворов хлоридов калия или натрия тоже образуется водород:



СВОЙСТВА ВОДОРОДА

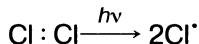
Это самый легкий газ из известных (плотность равна приблизительно 0,09 г/л), без запаха, цвета и вкуса. Очень теплопроводен, что сближает его со щелочными металлами. Это свойство определяется тем, что легкие молекулы водорода движутся с огромными скоростями — около 1800 м/с.

Плохо растворим в воде (только 2 объема водорода на 100 объемов воды).

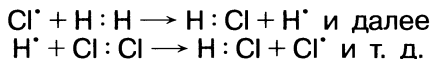
Восстановительные свойства водород проявляет в первую очередь в реакциях с неметаллами.

Так, на примере взаимодействия водорода с галогенами легко проиллюстрировать зависимость скорости реакции от природы галогена.

Фтор взаимодействует с водородом со взрывом даже в темноте. Реакция с хлором протекает со взрывом только после инициирования светом. Как первая, так и вторая реакция протекает по свободнорадикальному механизму. Вначале образуются радикалы фтора или хлора, так как, например, энергия связи Cl—Cl почти вдвое меньше энергии связи H—H (243 кДж/моль и 436 кДж/моль соответственно):



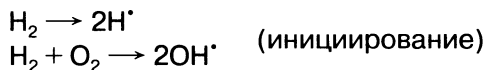
Затем получившиеся радикалы взаимодействуют с молекулами водорода:



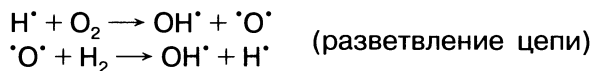
С бромом и иодом водород обратимо реагирует без взрыва при нагревании до 400—500 °С, причем реакция с иодом уже имеет эндотермический характер.

По радикальному разветвленному цепному механизму протекает и взаимодействие водорода с кислородом. Первая стадия — стадия ини-

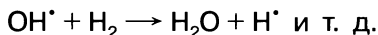
цирования — включает в себя образование радикалов H^\bullet в результате гомолитического разрыва связи и радикалов OH^\bullet за счет столкновения молекул O_2 и H_2 :



Дальнейшее разветвление цепи приводит к резкому увеличению количества радикалов и, как следствие, к многократному увеличению скорости реакции — к взрыву:

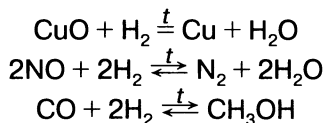


На стадии развития цепи образуется вода:

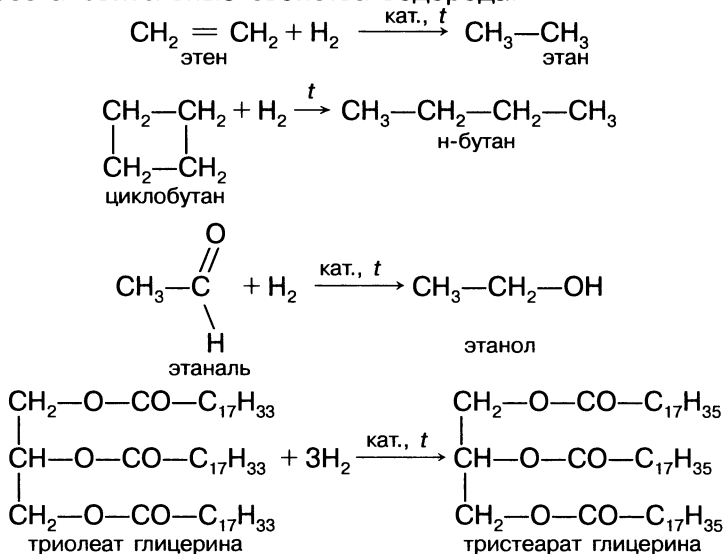


С серой, азотом и углеродом водород взаимодействует обратимо при нагревании, образуя различные по кислотно-основным свойствам летучие водородные соединения — H_2S , NH_3 и CH_4 соответственно.

Восстановителем водород выступает и в реакциях с оксидами металлов и неметаллов:

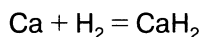
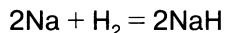


Многочисленные реакции гидрирования, т. е. присоединения водорода к непредельным углеводородам (алкенам, диенам, алкинам), циклоалканам, аренам, альдегидам, жидким жирам и т. п., также иллюстрируют восстановительные свойства водорода:



Последнее превращение имеет большое практическое значение как способ получения твердых жиров (маргарина) из жидких растительных масел.

Окислительные свойства водород проявляет прежде всего в реакциях с металлами, протекающих при нагревании с образованием гидридов:



Очевидно, что окислителем водород будет и в реакциях с неметаллами, у которых значение относительной электроотрицательности меньше такового у водорода.

B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0
Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2
Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,6	Br 3,0
In 1,8	Sn 2,0	Sb 2,1	Te 2,1	I 2,7
Tl 2,0	Pb 2,3	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2

В неокрашенных клетках — элементы с меньшим, чем у водорода, значением ЭО (ЭО водорода составляет 2,2).

На сером фоне расположены элементы с большим, чем у водорода, значением ЭО.

Синей краской обозначены элементы, имеющие значение ЭО такое же, как у водорода.

Однако, как уже указывалось, такие соединения получают косвенным путем.

ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА

Водород используют очень широко. Это промышленный синтез аммиака и хлороводорода, получение метанола и синтетического жидкого топлива в составе синтез-газа (2 объема водорода и один объем СО), гидроочистка и гидрокрекинг нефтяных фракций, гидрогенизация жидких жиров, резка и сварка металлов, получение вольфрама, молибдена и рения из их оксидов. В качестве топлива в космических двигателях применяют жидкий водород, а в термоядерных реакторах — изотопы водорода.

ВОДА

Строение молекулы. Как вам хорошо известно, молекула воды представляет собой диполь и имеет уголковую форму — в виде равнобедренного треугольника.

Общие электронные пары смещены к более электроотрицательному атому кислорода, поэтому атомы водорода и кислорода приобретают эффективные заряды, соответственно равные + 0,33 и – 0,66.

Вода в природе представлена в первую очередь гидросферой, 96% которой составляет Мировой океан. Гидросфера покрывает $\frac{3}{4}$ поверхности Земли. На долю пресной воды приходится только 2,6% от ее общего содержания, да и то основная часть пресной воды сосредоточена в виде льда полярных шапок Северного и Южного полюсов и недоступна для потребления. Доля жидкой воды, доступной для использования, составляет всего 0,014% от общих запасов воды.

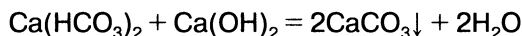
Вода образует 65—70% массы тела человека и входит в состав всех живых организмов, где она является средой протекания биохимических реакций. Кроме этого, вода сама принимает участие в многочисленных обменных процессах, и в первую очередь в реакциях гидролиза органических соединений.

Свойства воды. Чистая вода прозрачна, не имеет запаха и вкуса. В тонком слое она бесцветна, а в слое толщиной 2 м и более приобретает голубоватый оттенок.

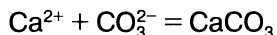
Природная вода всегда содержит примеси, главным образом соли кальция и магния, которые обуславливают ее жесткость.

Временную, или карбонатную, жесткость воды определяют содержащиеся в ней растворимые гидрокарбонаты кальция и магния. Такую жесткость устраняют:

- 1) кипячением: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) добавлением соды Na_2CO_3 : $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$;
- 3) добавлением известкового молока:

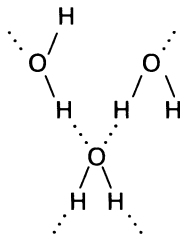


Постоянную, или некарбонатную, жесткость воды, которую определяют содержащиеся в ней хлориды, сульфаты, нитраты и другие растворимые соединения кальция и магния, устраняют добавлением соды:



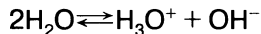
Для научных исследований, в медицине, для заливки в систему охлаждения автомобилей и других целей используют *дистиллированную* воду. Особо чистую воду получают многократной перегонкой, а абсолютно чистую — синтезом из водорода и кислорода.

Относительную молекулярную массу, равную 18, вода имеет только в газовой фазе, так как в жидкой фазе эта величина гораздо больше из-за образования ассоциатов вследствие возникновения межмолекулярных водородных связей. Длина водородной связи в молекуле воды равна 0,177 нм, а ее энергия составляет 21 кДж/моль:



Наличием этой связи объясняется ряд аномалий воды: высокие удельная теплоемкость (75,2 кДж/моль), стандартная энтальпия испарения ($\Delta H_{\text{исп}} = 40,66$ кДж/моль) и стандартная энтальпия плавления ($\Delta H_{\text{пл}} = 6,01$ кДж/моль), самая высокая температура кипения в ряду халькогеноводородов ($\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$), максимальная плотность при 4 °С и др.

Вода является очень слабым амфотерным электролитом:



Из-за высоких значений диэлектрической проницаемости воды и высокой полярности ее молекул-диполей она вызывает диссоциацию веществ с ковалентными полярными (кислоты) и ионными (соли и основания) связями.

Для воды характерны как окислительно-восстановительные реакции, так и реакции, протекающие без изменения степеней окисления водорода и кислорода.

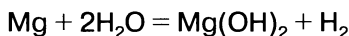
Окислительные свойства вода проявляет в реакциях с металлами.

1. Щелочные и щелочно-земельные металлы взаимодействуют с водой при обычных условиях с образованием щелочи и водорода:

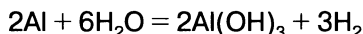


На примере этой реакции можно рассмотреть зависимость скорости реакции от природы щелочного металла — она возрастает от лития к цезию.

А вот магний, который относят ко IIA группе, реагирует с водой или в виде мелкого порошка, или при нагревании:



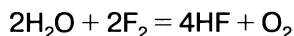
2. Алюминий реагирует с водой лишь при условии, что его поверхность будет освобождена от плотной оксидной пленки:



3. Остальные металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до водорода, взаимодействуют с водой только при значительном нагревании с образованием оксида металла и водорода:

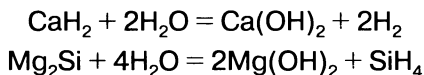


Восстановительные свойства вода проявляет в реакции с фтором:



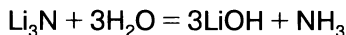
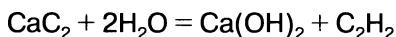
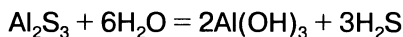
(в результате этой реакции образуются также O_3 , H_2O_2 , OF_2).

Гидролиз — обменное взаимодействие веществ с водой, приводящее к их разложению, — может быть представлен как окислительно-восстановительной реакцией, так и реакцией обмена:



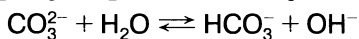
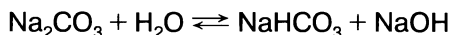
Например, гидриды, силициды и некоторые другие бинарные соединения, образованные неметаллами с меньшим, чем у водорода, значением электроотрицательности, разлагаются водой, которая выступает в роли окислителя.

А вот гидролиз карбидов, сульфидов, нитридов и некоторых других бинарных соединений, образованных неметаллами с большим, чем у водорода, значением электроотрицательности, уже не относится к окислительно-восстановительным реакциям:

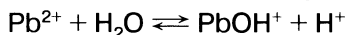
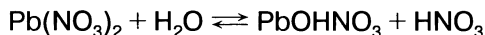


К реакциям гидролиза относят и хорошо знакомые вам случаи взаимодействия солей кислородсодержащих кислот с водой:

а) соли сильного основания и слабой кислоты, например:

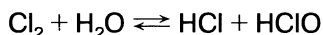


б) соли слабого основания и сильной кислоты:

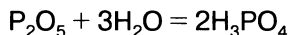
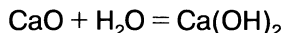
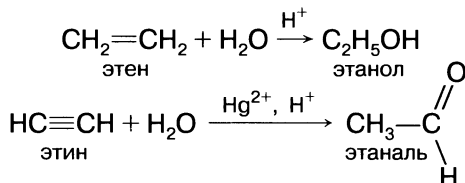


Большое значение в живых организмах имеет гидролиз органических соединений: белков, полисахаридов, жиров, нуклеиновых кислот, АТФ (см. § 21).

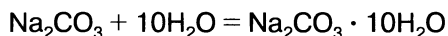
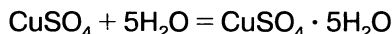
Вода принимает участие в реакциях диспропорционирования некоторых веществ, например хлора или брома:



В органической и неорганической химии часто встречаются реакции гидратации, т. е. присоединения воды:



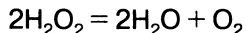
К этому же типу, очевидно, можно отнести и реакции получения аквакомплексов — хорошо знакомых вам кристаллогидратов:



ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Эта бесцветная жидкость представляет собой так же, как и вода, соединение водорода с кислородом: H_2O_2 , или $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$.

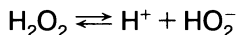
Пероксид водорода неустоек и способен разлагаться на воду и кислород со взрывом:



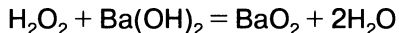
В воде пероксид водорода растворяется неограниченно, и его водные растворы более устойчивы. В виде таких растворов, которые содержат стабилизирующие добавки (например, фосфат натрия), пероксиды поступают в продажу. Вам хорошо известен аптечный 3%-ный раствор пероксида водорода. Для других целей используют пергидроль — 30%-ный раствор H_2O_2 .

Применяют пероксид водорода для отбеливания текстильных материалов и бумаги, в парикмахерском деле, медицине, как окислитель в ракетном топливе, при получении глицерина, как источник свободных радикалов в органическом и неорганическом синтезе.

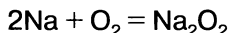
Пероксид водорода можно рассматривать как очень слабую двухосновную кислоту:



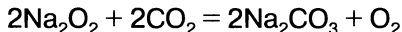
Диссоциация по второй ступени практически не протекает. Тем не менее при взаимодействии со щелочами пероксид водорода образует соли — пероксиды, например:



А вот пероксид натрия Na_2O_2 образуется при горении натрия:

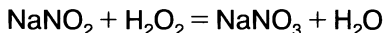
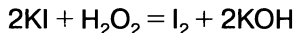


Его используют в космических кораблях и подводных лодках для регенерации воздуха:

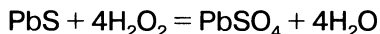


Так как атом кислорода в пероксиде водорода имеет промежуточную степень окисления -1 , то это соединение может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

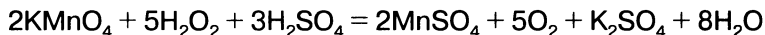
Окислительные свойства пероксид водорода проявляет в реакциях с сильными восстановителями, например:



На окислительных свойствах пероксида водорода основано его использование при реставрации старых картин, написанных маслом и потемневших из-за образования на них темного сульфида свинца:



Восстановительные свойства пероксид водорода проявляет в реакциях с сильными окислителями:



1. Металл массой 14 г, проявляющий в соединениях степень окисления +2, прореагировал при нагревании с избытком водорода. При этом образовалось 14,7 г гидроксида металла. Назовите неизвестный металл.
2. Смесь водорода с хлором объемом 31,36 л (н.у.) облучили УФ-светом. По окончании реакции осталось 4,48 л непрореагировавшего хлора. Вычислите массовую долю водорода в исходной смеси.
3. При электролизе раствора сульфата натрия было получено 840 мл кислорода (н.у.). Какая масса воды подвергалась электролизу?
4. Водород, полученный при действии избытка соляной кислоты на 15,6 г магния, пропустили над 100,8 г нагретого оксида железа(II), при этом произошло частичное восстановление оксида. Вычислите массовую долю металла в смеси, образовавшейся после восстановления.
5. Для гидрирования углеводорода массой 5,6 г потребовалось 2,24 л водорода (н.у.). Выведите молекулярную формулу углеводорода, запишите структурные формулы всех возможных изомеров и дайте им названия.
6. Какой объем водорода (н.у.) потребуется для гидрирования 40 г смеси пропена и бутена, плотность по водороду которой 23,45?
7. При пропускании 15 л смеси этена с водородом над нагретым никелевым катализатором объем смеси уменьшился на одну треть. Определите объемные доли компонентов в исходной смеси газов.
8. В реакции гидратации пропена в качестве катализатора использовали дейтерированный хлороводород DCl. Образующийся спирт содержал один атом дейтерия. Напишите структурную формулу дейтерированного продукта. Каким образом структура полученного спирта доказывает механизм данной реакции?

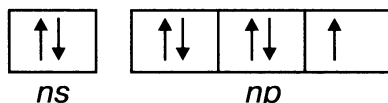
§ 34. Галогены

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛОГЕНОВ

Строение и свойства атомов. Элементы VIIA группы периодической системы, объединенные общим названием *галогены*: фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At (редко встречающийся в природе), — типичные неметаллы. Это и понятно: ведь их атомы содержат на внешнем энергетическом уровне семь электронов. Им недостает лишь одного электрона, чтобы завершить этот уровень. Атомы данных эле-

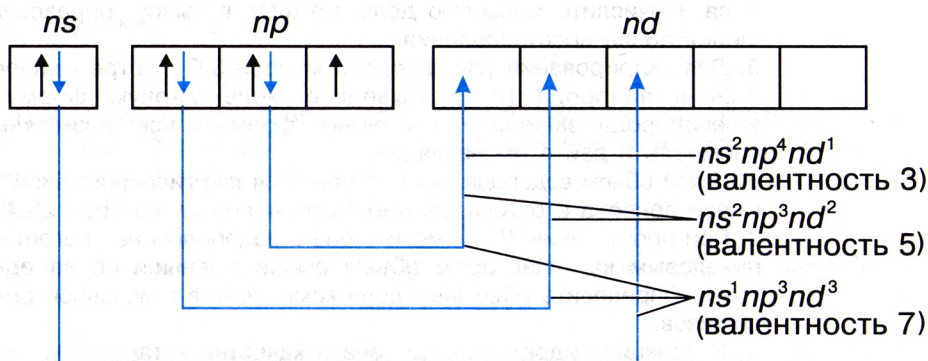
ментов при взаимодействии с металлами принимают электроны, при этом возникает ионная связь и образуются соли. Отсюда общее название «галогены», т. е. «рождающие соли».

Внешнюю электронную конфигурацию атомов галогенов отражает формула ns^2np^5 . Распределение валентных электронов по энергетическим уровням следующее:



Для галогенов наиболее характерна валентность, равная единице, и степень окисления -1 . Для фтора, самого электроотрицательного из всех элементов, атомы которого не имеют близких по значению энергии вакантных d -орбиталей, такая степень окисления в соединениях единственная.

Атомы же остальных галогенов имеют пять вакантных nd -орбиталей, на которые и могут перейти в результате распаривания s - и p -электроны внешнего уровня:



Эти элементы в соединениях с более электроотрицательными элементами (фтором, кислородом, азотом) могут иметь положительные нечетные степени окисления $+1$, $+3$, $+5$, $+7$. Для хлора и брома известны также соединения с четными степенями окисления: $+4$ и $+6$. С увеличением порядкового номера у атомов галогенов увеличивается радиус, а энергия ионизации уменьшается:

Радиус атома, нм:	0,04	→ 0,073	→ 0,085	→ 0,105
	F	Cl	Br	I
Энергия ионизации, кДж/моль:	1681	← 1251	← 1142	← 1008

Наиболее резкое изменение значений этих характеристик от фтора к хлору объясняют появлением у атомов хлора d -орбиталей.

Хлор, как вам уже известно, в природе встречается в виде двух изотопов: ^{35}Cl и ^{37}Cl . Аналогично и бром — ^{79}Br и ^{81}Br . А вот фтор и иод моноизотопны, т. е. каждый встречается в виде одного нуклида.

Галогены — простые вещества. Все галогены существуют в свободном состоянии в виде двухатомных молекул с ковалентной неполярной связью между атомами. В твердом состоянии они имеют молекулярные кристаллические решетки, что и подтверждают их физические свойства.

С увеличением молекулярной массы галогенов температуры плавления и кипения повышаются, возрастают плотности: фтор и хлор — газы, бром — жидкость, йод — твердое вещество. Это связано с тем, что с увеличением размеров атомов и молекул галогенов возрастают и силы межмолекулярного взаимодействия между ними.

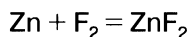
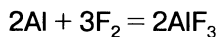
От фтора к йоду усиливается интенсивность окраски галогенов. У кристаллов йода появляется металлический блеск.

Химическая активность галогенов как неметаллов от фтора к йоду ослабевает. Каждый галоген является самым сильным окислителем в своем периоде.

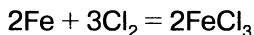
Окислительные свойства галогенов отчетливо проявляются в первую очередь при взаимодействии с металлами и водородом.

Так, фтор уже при обычных условиях реагирует с большинством металлов, а при нагревании — с серебром, золотом и платиной.

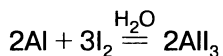
Алюминий и цинк в атмосфере фтора воспламеняются:



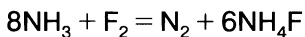
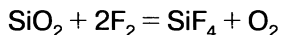
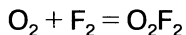
Остальные галогены реагируют с металлами в основном при нагревании. При этом образуются соли, в которых металл проявляет большее значение степени окисления, например:



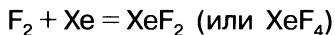
Йод окисляет металлы медленнее остальных галогенов, но в присутствии воды, которая является катализатором, реакция йода с порошками некоторых металлов протекает очень бурно, например:



Фтор, будучи самым сильным окислителем, окисляет все элементы как в составе простых веществ, так и в соединениях:



Фтор окисляет даже благородные газы:



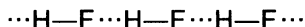
Из неметаллов фтор непосредственно не взаимодействует только с гелием, неоном и аргоном.

Уменьшение окислительных свойств галогенов от фтора к йоду можно проиллюстрировать на примере их взаимодействия с водородом. В

результате этих реакций образуются соответственно фтороводород HF, хлороводород HCl, бромоводород HBr и иодоводород HI. Все галогеноводороды — бесцветные ядовитые газы.

Длина связи в ряду HF—HCl—HBr—HI возрастает, а ее энергия и полярность уменьшаются.

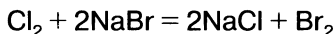
Для фтороводорода характерны аномально высокие температуры плавления (–83 °C) и кипения (19 °C), что объясняется возникновением между его молекулами водородных связей. Поэтому в отличие от фтора фтороводород легко сжижается:



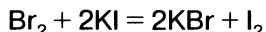
Водные растворы галогеноводородов являются кислотами. Поскольку энергия связи в молекуле HF наиболее высокая (565 кДж/моль), раствор фтороводорода в воде будет кислотой средней силы, а остальные галогеноводородные кислоты будут уже сильными. Их сила возрастает в ряду HCl—HBr—HI.

Об уменьшении окислительных и увеличении восстановительных свойств галогенов от фтора к иоду можно судить и по их способности вытеснять друг друга из растворов солей.

Так, хлор вытесняет бром и иод из растворов их солей:

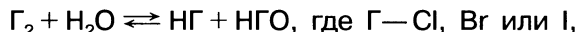


Свободный бром вытесняет иод из его солей:



Для фтора эта реакция не характерна, так как она протекает в растворе, а фтор взаимодействует с водой, вытесняя из нее кислород (см. свойства воды).

Для остальных галогенов реакция с водой при обычных условиях протекает согласно уравнению



причем от хлора к иоду равновесие этого процесса все более смещается влево.

В отличие от других галогенов иод окисляется концентрированной азотной кислотой:



ХЛОР

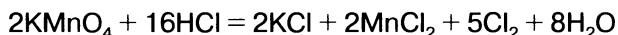
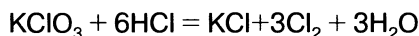
Нахождение в природе. Как и все галогены, хлор в силу своей активности в свободном виде в природе не встречается. Занимая по распространенности в литосфере 11-е место, хлор образует следующие важнейшие минералы: галит (хлорид натрия NaCl), сильвин (хлорид калия KCl), сильвинит (хлорид калия-натрия KCl · NaCl), бишофит (хлорид магния MgCl₂ · 6H₂O), карналлит (KCl · MgCl₂ · 6H₂O), каинит (KCl · MgSO₄ × × 3H₂O) и др.

Соединения хлора содержатся в гидросфере (воды Мирового океана), соляных морях (Мертвое море) и озерах (Эльтон и Баскунчак).

Соединения хлора обязательно присутствуют в живых организмах, прежде всего в жидких средах: крови, желудочном соке, лимфе и др.

Получение. В промышленности, как вы уже хорошо знаете, хлор получают электролизом раствора или расплава хлорида натрия.

В лаборатории хлор получают взаимодействием HCl с сильными окислителями. При проведении реакции используют концентрированную соляную кислоту и кристаллический окислитель:



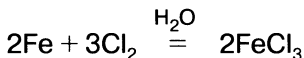
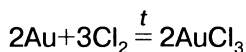
Свойства хлора. Это желто-зеленый газ с резким удушливым запахом, очень ядовит, почти в 2,5 раза тяжелее воздуха. Растворим в воде: 3 объема хлора в одном объеме воды. При этом происходит частичное химическое взаимодействие его с водой, однако большая часть растворенного хлора существует в виде молекул. Такой раствор называют *хлорной водой*.

Хлор проявляет сильные **окислительные свойства** в реакциях как с простыми веществами — металлами и неметаллами, так и со сложными.

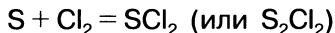
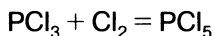
1. Наиболее энергично хлор реагирует с металлами, причем с некоторыми из них (сурьмой, цезием, рубидием) уже при обычных условиях:



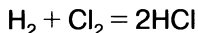
Для реакций с другими металлами требуется нагревание или присутствие воды в роли катализатора:



2. С неметаллами хлор реагирует также при нагревании:

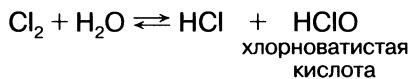


3. Вам хорошо знакома и цепная свободнорадикальная реакция хлора с водородом:

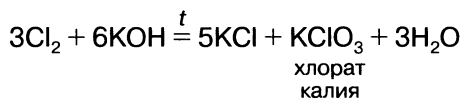
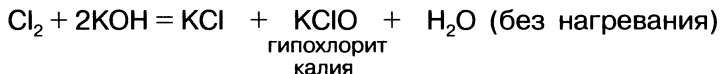


4. Взаимодействие хлора со сложными веществами также относят к окислительно-восстановительным реакциям. Как уже упоминалось, рас-

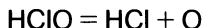
творение хлора в воде сопровождается и химическим взаимодействием — реакцией диспропорционирования:



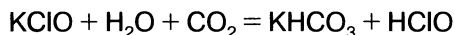
Аналогично хлор взаимодействует и с водными растворами щелочей:



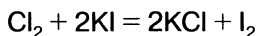
Хлорноватистая кислота HClO и ее соли гипохлориты — сильные окислители, что объясняется неустойчивостью HClO , которая при разложении образует атомарный кислород:



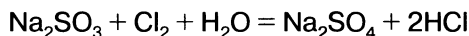
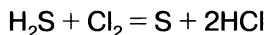
Раствор хлора в гидроксиде калия или гидроксиде натрия называют *жавелевой водой*, а соль $\text{Ca(ClO}_2\text{)}$ (в смеси с CaCl_2) — *белильной* или *хлорной известью*. Отбеливающие и дезинфицирующие свойства этих соединений объясняются тем, что и жавелевая вода, и белильная известь образуют при взаимодействии с углекислым газом и водяными парами воздуха (т. е. с угольной кислотой) хлорноватистую кислоту — сильный окислитель:



5. Хлор вытесняет, как вы уже знаете, бром и иод из растворов их солей:

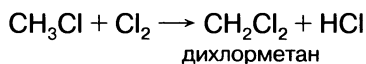
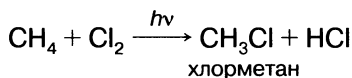


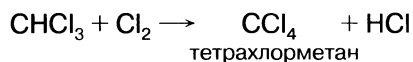
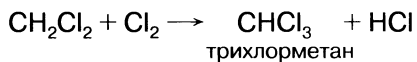
6. Хлор энергично взаимодействует с другими известными восстановителями:



7. Хлор вступает в реакции замещения и присоединения со множеством органических веществ.

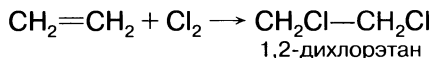
В молекуле метана хлор последовательно замещает все четыре атома водорода:



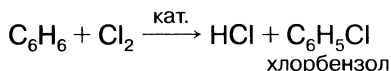
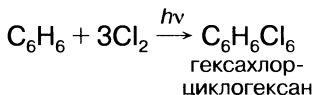


Эта реакция протекает по уже знакомому вам свободнорадикальному механизму.

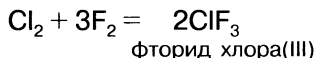
С этиленом хлор вступает в реакцию присоединения:



С бензолом в зависимости от условий реакции хлор может вступать как в реакцию присоединения (под действием УФ-излучения), так и в реакцию замещения (в присутствии катализатора Фриделя—Крафтса):



Восстановительные свойства хлор проявляет только при взаимодействии с фтором:

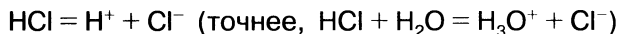


Применение. Хлор широко используют в производстве хлорорганических соединений (например, винилхлорида и его полимера — хлоропренового каучука, дихлорэтана, перхлорэтилена, хлорбензола), неорганических хлоридов, хлороводорода, для получения отбеливателей, как дезинфицирующее средство, для водоочистки и т. д.

ХЛОРОВОДОРОД И СОЛЯНАЯ КИСЛОТА. ХЛОРИДЫ

Хлороводород — это газ с резким запахом, без цвета, очень хорошо растворим в воде (500 объемов HCl в одном объеме воды), на воздухе дымит, так как взаимодействует с парами воды, образуя капельки соляной кислоты. Раствор хлороводорода в воде называют соляной кислотой.

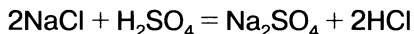
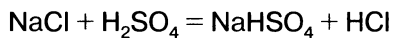
Соляная кислота — сильная одноосновная бескислородная кислота, которая необратимо диссоциирует в водном растворе:



В промышленности хлороводород, а затем и соляную кислоту получают уже очень знакомым вам синтезом из хлора и водорода.

В лаборатории для получения хлороводорода используют реакцию обмена между кристаллическим хлоридом натрия и концентрированной серной кислотой. Эта реакция в зависимости от условий может проте-

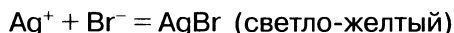
кати с образованием гидросульфата натрия (слабое нагревание) или сульфата натрия (сильное нагревание):



Необратимому протеканию этой реакции способствует летучесть HCl.

Соляная кислота представляет собой бесцветную, дымящую на воздухе жидкость (в продажу поступает 36%-ный раствор хлороводорода в воде), несколько тяжелее воды.

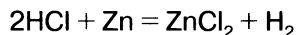
Это типичная кислота, которая взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, с основными и амфотерными оксидами, основаниями, солями, если в результате реакции образуется осадок, слабый электролит или газ. (Напишите соответствующие уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.) На соляную кислоту и ее соли хлориды, равно как на HBr и бромиды, HI и йодиды, реактивом является нитрат серебра. В результате качественных реакций выпадают осадки галогенидов серебра, которые отличаются друг от друга по цвету:



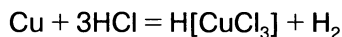
А вот плавиковая (фтороводородная) кислота и фториды подобную качественную реакцию не дают, так как фторид серебра в воде растворим. Поэтому в качестве реактива на HF и фторид-ионы используют реакцию с ионами Ca^{2+} , поскольку CaF_2 выпадает в осадок.

Соляная кислота, как и хлороводород, может проявлять как окислительные свойства (за счет катиона водорода), так и восстановительные (за счет хлорид-иона).

Окислительные свойства HCl проявляет в реакциях с металлами:

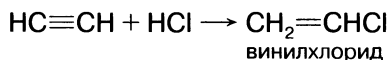


Концентрированная соляная кислота может взаимодействовать даже с медью, образуя комплексное соединение:

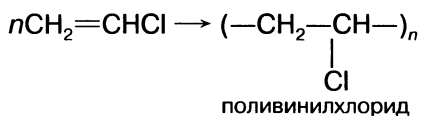


Восстановительные свойства HCl проявляет в реакциях с сильными окислителями, восстанавливаясь до свободного хлора. На этом свойстве соляной кислоты основано получение хлора в лаборатории (см. выше).

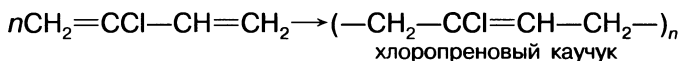
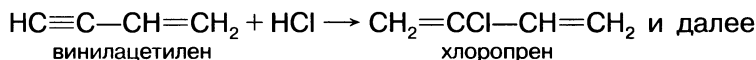
В органической химии достаточно хорошо известны реакции гидрохлорирования, многие из которых находят промышленное применение. Например:



и далее



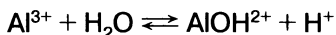
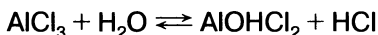
поливинилхлорид



Соляная кислота находит широкое применение. Это производство красок, пластмасс и других синтетических материалов; получение солей; приготовление лекарств и многое другое.

Хлориды — соли соляной кислоты. Это кристаллические вещества, почти все растворимые в воде (нерастворим хлорид серебра и малорастворим хлорид свинца(II)).

Хлориды, образованные слабым основанием, хорошо гидролизуются по катиону, например:



В растворах таких солей среда кислотная.

Наиболее известны следующие хлориды:

Хлорид натрия (другие названия: каменная соль, поваренная соль, галит) является приправой к пище, служит сырьем для получения гидроксида натрия, хлора, соляной кислоты, соды и др., используется для консервирования пищевых продуктов.

Хлорид калия — ценное калийное удобрение.

Хлорид цинка используют для пропитки древесины с целью предохранения от гниения, применяют также при паянии для смачивания поверхности металла (устраняет пленку оксида, и припой хорошо соединяется с металлом).

Хлорид бария — ядовитое вещество, используют для борьбы с вредителями сельского хозяйства (свекловичным долгоносиком, луговым мотыльком и др.).

Хлорид кальция (безводный) широко применяют для осушения газов (при этом образуется кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и в медицине.

Хлорид алюминия (безводный) часто используют в органическом синтезе в качестве катализатора.

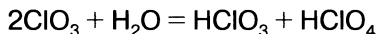
Хлорид аммония — азотное удобрение; применяется при паянии.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА

Хотя хлор непосредственно с кислородом не взаимодействует, его кислородные соединения достаточно широко представлены.

Оксиды и кислоты. Оксид хлора(II) Cl_2O — желто-бурый газ, который легко распадается на хлор и кислород со взрывом; *оксид хло-*

ра(VII) Cl_2O_7 — маслянистая жидкость, которая взрывается при ударе или сильном нагревании. Это типичные кислотные оксиды, которым соответствуют *хлорноватистая* HClO и *хлорная* HClO_4 кислоты. Еще одному достаточно хорошо известному оксиду — оксиду хлора(VI) ClO_3 , который представляет собой темно-красную тяжелую летучую маслообразную жидкость, соответствуют сразу две кислоты — хлорноватая HClO_3 и хлорная HClO_4 :



К кислородным хлорсодержащим кислотам, кроме перечисленных, относят также хлористую кислоту HClO_2 .

Сила кислородных хлорсодержащих кислот увеличивается в ряду $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$, так как возрастает значение степени окисления кислотообразователя (хлора).

Каждой из этих одноосновных кислот соответствует один ряд солей: HClO — гипохлориты, HClO_2 — хлориты, HClO_3 — хлораты, HClO_4 — перхлораты. Наибольшее практическое значение имеют растворы гипохлоритов калия и натрия (жавелевая вода), гипохлорит кальция (хлорная, или белильная известь), хлорат калия (бертоллегова соль). Последнюю широко используют при изготовлении спичек, фейерверков, бенгальских огней, а в лаборатории для получения кислорода и хлора. При нагревании до 400°C без катализатора из хлоратов образуются перхлораты:



Аналогично при нагревании гипохлорита без катализатора образуется хлорат:



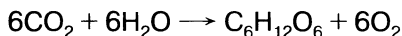
1. Напишите формулы всех возможных разновидностей молекул хлороводорода, состоящих из природных изотопов водорода и хлора. Рассчитайте их относительные молекулярные массы и массовые доли элементов.
2. Через водный раствор хлорида натрия пропускали электрический ток силой 10 А в течение 15 мин. Рассчитайте объем газа, выделившегося на аноде (н.у.).
3. В раствор сулемы HgCl_2 опустили медную пластинку массой 69 г. После окончания реакции масса пластинки стала 77,1 г. Найдите массу хлорида ртути в исходном растворе.
4. Смесь 5 л хлора и 3 л водорода оставили на свету. Через некоторое время 30% объема хлора вступило в реакцию. Определите объемный состав полученной газовой смеси.
5. При сжигании некоторого количества вещества, состоящего из углерода, водорода и хлора, было получено 0,224 л углекислого газа (н.у.) и 0,18 г воды. Хлор, содержащийся во взятой пробе, образовал в реакции с нитратом серебра 2,96 г хлорида серебра. Найдите массовые доли элементов в исходном веществе.

6. Определите массовую долю хлорида натрия в сильвините, если 0,975 г сильвинита при взаимодействии с нитратом серебра образует 2,15 г осадка.

7. В 120 мл 20%-ного раствора хлорида кальция (плотность 1,12 г/мл) растворили 8 г кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Найдите массовую долю соли и число ионов каждого вида в полученном растворе.

§ 35. Кислород

Нахождение в природе. Кислород на Земле — самый распространенный элемент. Его содержание в атмосфере составляет 20,95% по объему и 23,15% по массе. В гидросфере и литосфере содержание связанного кислорода составляет соответственно 85,82 и 47,0%. Известно около 1400 минералов, также содержащих связанный кислород. Свободный кислород атмосферы — это результат деятельности зеленых растений, поставляющих его в результате реакции фотосинтеза:



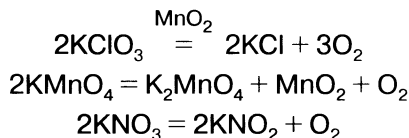
Кислород входит в состав белков, жиров и углеводов, т. е. веществ, образующих живые организмы. На его долю приходится до 85% массы тела растений и животных.

Природный кислород представляет собой смесь трех изотопов с массовыми числами 16, 17 и 18. Соотношение $^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O}$ составляет 99,759 : 0,037 : 0,204.

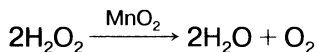
Получение. В промышленности кислород получают ректификацией (фракционной перегонкой) жидкого воздуха, из которого вначале испаряется более легкокипящий азот ($t_{\text{кип}} = -196^\circ\text{C}$) и остается в основном кислород ($t_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}$).

Чистый кислород, как и водород, получают электролизом воды в присутствии NaOH или H_2SO_4 .

В лаборатории кислород получают термическим разложением бертоллетовой соли (в присутствии катализатора MnO_2), калийной селитры или перманганата калия:



В качестве катализатора диоксид марганца используют также и для получения кислорода из пероксида водорода:



Свойства. Кислород образует две аллотропные модификации: O_2 — кислород и O_3 — озон. Первая модификация превращается во вторую под действием электрических разрядов или УФ-лучей: $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$

Обе модификации являются газами, но если кислород — это газ без цвета, запаха и вкуса, плохо растворимый в воде, то озон — синий газ с резким запахом и почти в 10 раз лучше кислорода растворяется в воде.

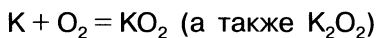
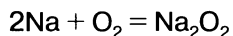
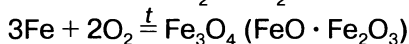
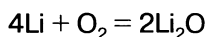
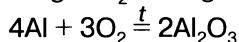
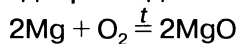
Кислород превращается в синюю жидкость при температуре -183°C , а озон — в фиолетовую жидкость при более высокой температуре -112°C . Твердый кислород представляет собой молекулярные кристаллы синего цвета, а твердый озон — кристаллы черного цвета. Озон в отличие от кислорода бактерициден и задерживает УФ-лучи. Озон, содержащийся в верхних слоях атмосферы (озоновый экран), защищает все живое на Земле от губительного ультрафиолетового излучения.

Озон гораздо активнее кислорода, так как является более сильным окислителем.

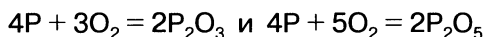
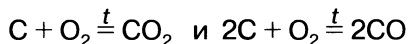
Жидкий кислород притягивается магнитом, поскольку его молекула является бирадикалом — содержит два неспаренных электрона $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$. Тем не менее из-за достаточно прочной связи (498 кДж/моль) кислород начинает проявлять активность только при нагревании.

Химические свойства кислорода. Кислород вступает в реакции почти со всеми простыми веществами, кроме благородных газов, платиновых металлов и золота. Из галогенов он непосредственно взаимодействует только с фтором. Во всех реакциях с простыми веществами (кроме фтора) кислород проявляет **окислительные свойства**.

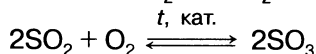
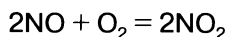
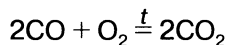
1. С металлами кислород образует нормальные и смешанные оксиды, а также пероксиды и надпероксиды:



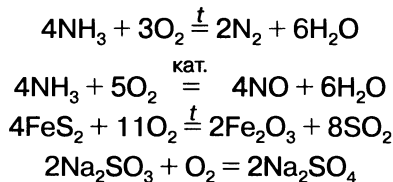
2. С неметаллами кислород образует различные оксиды в зависимости от условий реакции (температуры и количественного соотношения реагентов):



3. Оксиды элементов с меньшей степенью окисления под действием кислорода превращаются в оксиды элементов с большей степенью окисления:

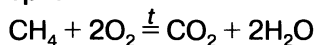


4. Кислород реагирует и с другими сложными веществами, образуя различные продукты:

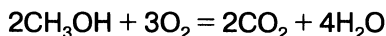


5. Кислород вступает в реакции окисления и с множеством органических веществ. Эти реакции имеют большое практическое значение.

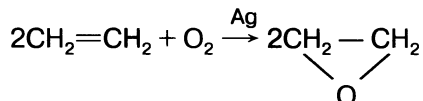
Реакция горения углеводородного сырья является одной из составляющих современной энергетики:



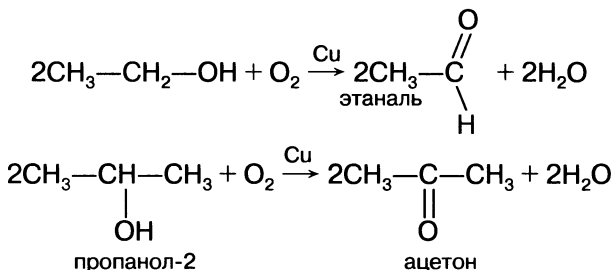
Спирты являются экологически чистым топливом и рассматриваются как альтернатива углеводородному топливу:



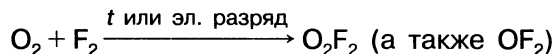
В органическом синтезе окислением этилена в присутствии серебряного катализатора получают важный мономер производства пластмасс — оксид этилена:



Окислением спиртов на медном катализаторе можно получить альдегиды и кетоны:



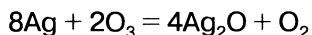
Восстановительные свойства кислород проявляет только в реакциях с фтором:



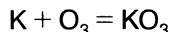
Кислород применяют в металлургии для интенсификации доменных и сталеплавильных процессов, при выплавке цветных металлов в шахтных печах, как окислитель во многих химических производствах, для резки и сварки металлов, для жизнеобеспечения экипажей подводных лодок и космических кораблей, на больших высотах и в подводном

плавании, в медицине (кислородные, водяные и воздушные ванны, кислородные подушки); жидкий кислород используют в качестве окислителя ракетного топлива.

Химические свойства озона. Озон в отличие от кислорода энергично окисляет, например, серебро:



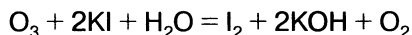
Очень активные металлы отдают молекуле озона электрон, превращая ее в озонид-ион O_3^- :



При действии озона на бесцветные кристаллы гидроксидов калия, рубидия или цезия образуются соответствующие озониды металлов оранжево-красного цвета:



Качественно и количественно озон определяют с помощью следующей реакции:

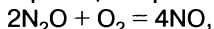


Озон применяют для обеззараживания воды и воздуха, отбеливания тканей, дезодорирования продуктов питания.



1. При электролизе водного раствора гидроксида натрия, который проводили в течение двух часов, на аноде выделилось 28 л кислорода. Определите силу тока, при которой вели электролиз.

2. В системе, в которой реакция протекает по уравнению

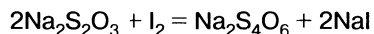


концентрацию оксида азота(I) увеличили с 0,5 до 0,7 моль/л, а концентрацию кислорода уменьшили с 0,6 до 0,2 моль/л. Как изменилась при этом скорость данной реакции?

3. Для сжигания при нормальных условиях 250 мл газообразного органического соединения потребовалось 1,25 л кислорода, при этом получили 0,75 л углекислого газа и 1 л водяного пара. Выведите формулу соединения и определите его плотность по воздуху.

4. При сжигании 6,6 мг органического соединения, содержащего хлор, было получено 3,0 мл углекислого газа (н.у.) и 2,4 мг воды. При переводе всего хлора, содержащегося в навеске, в хлорид серебра масса последнего составила 19,12 мг. Выведите формулу соединения, если известно, что плотность его паров по водороду равна 49,5.

5. Озонированный воздух объемом 4,48 л (н.у.) пропустили через избыток раствора иодида калия. На связывание выделившегося иода потребовалось 10,0 мл раствора тиосульфата натрия с титром 0,316 г/мл. Определите объемную долю озона в исходном воздухе, если взаимодействие тиосульфата натрия с иодом протекает по уравнению



6. Плотность газа при нормальных условиях составляет 2,324 г/л. Определите плотность этого газа по кислороду.
7. Плотность смеси озона с кислородом по водороду равна 20. Рассчитайте массовые и объемные доли газов в смеси.

§ 36. Сера и ее соединения

СЕРА

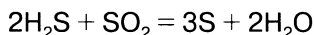
Нахождение в природе. В природе сера встречается в трех формах:

1. Самородная сера.
2. Сульфидная сера: FeS_2 (пирит, или железный колчедан), CuS (медный блеск), CuFeS_2 (халькопирит, или медный колчедан), PbS (свинцовый блеск), ZnS (цинковая обманка), HgS (киноварь).
3. Сульфатная сера: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (алебастр), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (горькая соль).

Сера входит в состав белковых молекул, а также органических серусодержащих соединений нефти и газа. И если раньше эта сера уходила в отходы, загрязняя окружающую среду, то сейчас ее все чаще и чаще извлекают и используют.

Получение серы. В промышленности серу получают выплавкой ее из самородных месторождений с последующей очисткой и перегонкой (рис. 54).

Вулканическая сера образуется по реакции



Свойства серы. Сера образует ряд аллотропных видоизменений. Чистая сера при кристаллизации из расплава дает лимонно-желтые кристаллы игольчатой формы — *моноклинную серу*, которая при охлаждении переходит в наиболее устойчивую при обычных условиях модификацию — *ромбическую серу*. Это кристаллы желтого цвета, которые формой напоминают октаэдры со срезанными вершинами. Построены они из восьмиатомных циклических молекул S_8 , имеющих форму короны (рис. 55).

Если расплавленную серу влить в холодную воду, то образуется еще одна аллотропная модификация — *пластическая сера*, молекулы которой представляют собой длинные полимерные цепочки.

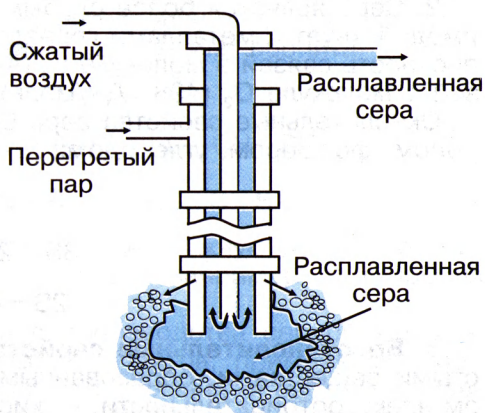


Рис. 54. Добыча самородной серы

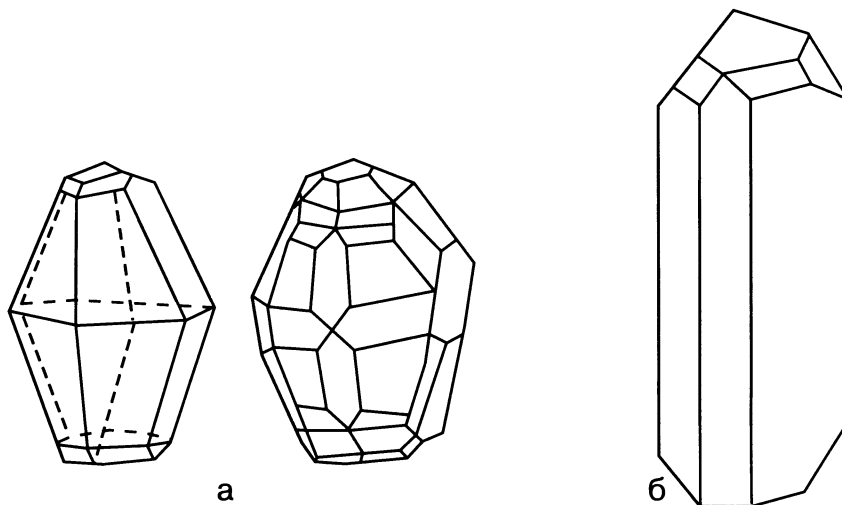
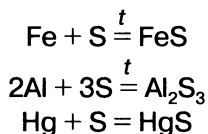


Рис. 55. Форма кристаллов ромбической (а) и моноклинной (б) серы

В воде сера практически не растворяется, лучший растворитель для нее — сероуглерод CS_2 .

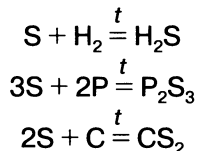
1. Сера является **окислителем** по отношению в первую очередь к металлам:



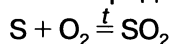
Последнюю реакцию используют для демеркуризации — связывания разлитой ртути.

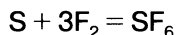
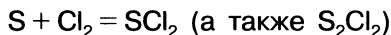
2. Сера является более слабым окислителем, чем кислород, но взаимодействует с металлами гораздо активнее. Это объясняется тем, что прочность связей в молекуле S_8 (425 кДж/моль) меньше прочности связей в молекуле O_2 (498 кДж/моль).

Окислительные свойства серы будут проявлять и в реакциях с водородом, фосфором, углеродом:

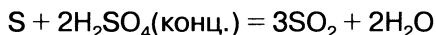
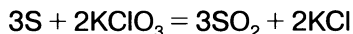
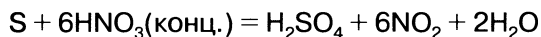


3. **Восстановительные свойства** серы проявляет в реакциях с простыми веществами, образованными неметаллами с большим значением электроотрицательности, — кислородом и галогенами (кроме иода):

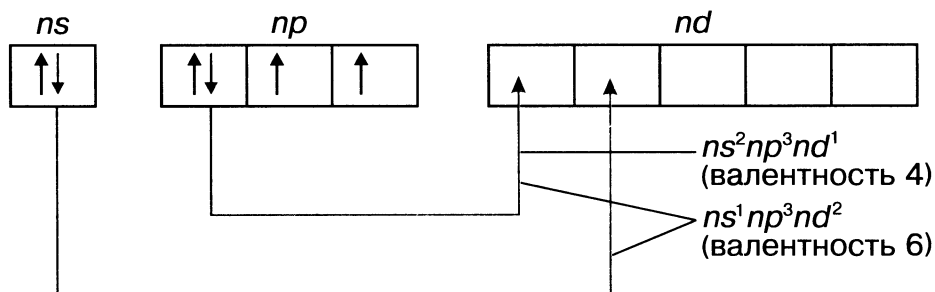




4. Сера будет восстановителем и по отношению к сложным веществам-окислителям:



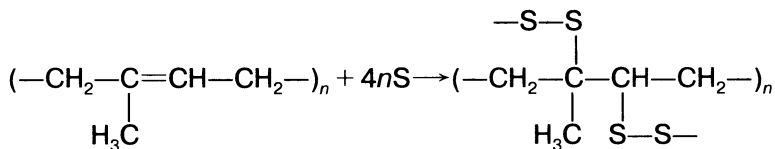
Наиболее известные положительные значения степеней окисления серы +2, +4 и +6, что объясняется различными электронными конфигурациями атомов серы в основном и возбужденном состояниях:



Сера является окислителем и по отношению к органическим веществам. Например, нагреванием порошка серы с парафином в лаборатории получают сероводород:



Сера способна присоединяться по кратным связям олефиновых углеводородов, «сшивая» при этом молекулы своеобразным дисульфидным мостиком —S—S— . На этом свойстве основан знакомый вам процесс вулканизации каучука с получением резины или эбонита:



Образование дисульфидных мостиков играет важную роль в организации вторичной структуры белковых молекул, например гемоглобина (см. § 12).

Применение. Серу используют для производства серной кислоты (около 50% всей производимой серы), сульфитов, применяемых при варке целлюлозы (около 25%), для борьбы с болезнями растений, главным образом винограда и хлопчатника (10—15%), для вулканизации каучука, в производстве красителей, взрывчатых веществ, люминофоров,

сероуглерода и т. п., для производства спичек, в медицине для приготовления кожных мазей, а также для получения фейерверков и салютов.

СЕРОВОДОРОД

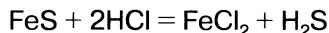
Нахождение в природе. Сероводород содержится в вулканических газах и постоянно образуется на дне Черного моря. До верхних слоев воды сероводород не доходит, так как на глубине 150 м он взаимодействует с проникающим из атмосферы кислородом, которым окисляется до серы.

Сероводород образуется при гниении белка, поэтому тухлые яйца пахнут сероводородом.

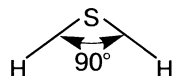
Он содержится в некоторых минеральных водах, в первую очередь кавказских: Серноводска, Мацесты, Пятигорска.

Получение. В промышленности сероводород получают как побочный продукт при очистке нефти, природного и коксового газов.

В лаборатории его получают взаимодействием соляной или разбавленной серной кислоты с сульфидами железа или цинка:



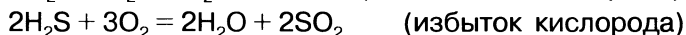
Строение молекулы и свойства. Молекула сероводорода имеет угловое строение:



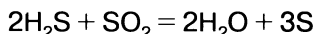
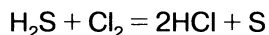
Однако валентный угол в ней меньше, чем в молекуле воды, где он равен $104,5^\circ$.

Сероводород — бесцветный газ с резким запахом, очень ядовит, вызывает отравления даже при незначительном содержании в воздухе (около 0,01%). Сероводород тем более опасен, что он может накапливаться в организме. Он соединяется с железом гемоглобина крови, что может привести к обморочному состоянию и смерти от кислородного голодания. В присутствии паров органических веществ токсичность сероводорода резко возрастает. Первая помощь при сероводородном отравлении — это свежий воздух.

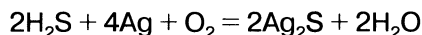
Сероводород — сильный **восстановитель**. Он легко сгорает в кислороде или на воздухе:



Он легко окисляется галогенами, оксидом серы(IV), хлоридом железа(III):

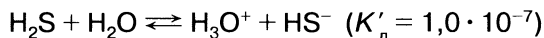


На воздухе сероводород окисляет серебро, что и объясняет почернение серебряных изделий:

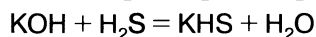
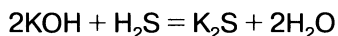


СЕРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА И СУЛЬФИДЫ

Сероводород хорошо растворим в спирте и хуже — в воде (при комнатной температуре только 2,5 объема в одном объеме воды). При этом образуется слабая двухосновная сероводородная кислота:

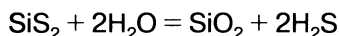
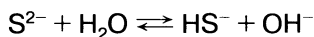
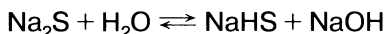


Как двухосновная ($K''_\text{д} = 2,5 \cdot 10^{-13}$) сероводородная кислота образует два ряда солей — средние (сульфиды) и кислые (гидросульфиды):

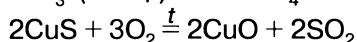
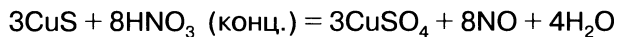
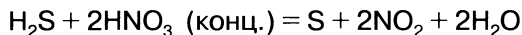


Сульфиды щелочных и щелочно-земельных металлов, а также сульфид аммония хорошо растворяются в воде. Сульфиды остальных металлов нерастворимы и окрашены в различные цвета: ZnS — белый, PbS — черный, MnS — розовый и т. д.

Как и оксиды, сульфиды в зависимости от характера и степени окисления второго элемента могут быть основными (Na_2S , K_2S), амфотерными (Al_2S_3 , Cr_2S_3) и кислотными (CS_2 , SiS_2 , P_2S_5), что наглядно проявляется при гидролизе этих соединений:



Как и сероводород, сероводородная кислота и сульфиды являются сильными восстановителями:



Последняя реакция относится к реакции обжига. Ее используют для получения металлов из сульфидных руд.

ОКСИД СЕРЫ(IV). СЕРНИСТАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Получение. Оксид серы(IV), или сернистый газ, образуется при горении серы или сероводорода, а также при обжиге сульфидов.

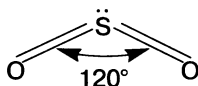
В лаборатории SO_2 можно получить реакцией обмена между сульфитом и раствором серной кислоты:



Его можно получить также взаимодействием концентрированной серной кислоты с медью при нагревании:



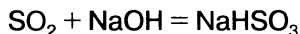
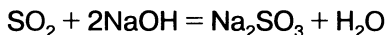
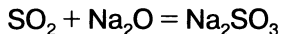
Строение молекулы и свойства. Молекула сернистого газа имеет уголковое строение и содержит на атоме серы неподеленную электронную пару:



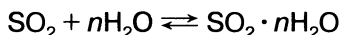
Эти особенности молекул сернистого газа обуславливают их полярность, легкую сжижаемость ($t_{\text{кип}} = -37^\circ\text{C}$) и высокую реакционную способность.

Оксид серы(IV) — бесцветный газ с резким запахом, менее токсичен, чем сероводород, но лучше растворим в воде (40 объемов в одном объеме воды).

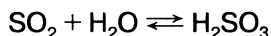
Это типичный кислотный оксид, и поэтому для него характерны все реакции таких оксидов:



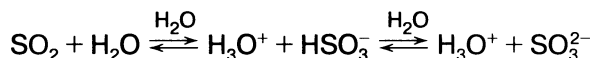
При растворении в воде образуются гидраты сернистого газа, формулу которых иногда записывают в виде молекулы сернистой кислоты H_2SO_3 :



или упрощенно

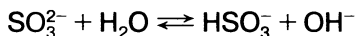
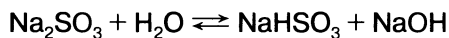


В водном растворе сернистого газа, часто называемом сернистой кислотой (такая кислота не существует в свободном виде), молекулы сернистого газа занимают полости между молекулами воды, увеличивая в них поляризацию связи $\text{O}-\text{H}$, в результате чего раствор приобретает кислотный характер:



Первая ступень диссоциации характеризуется константой $K'_\text{д} = 2 \cdot 10^{-2}$, а вторая — константой $K''_\text{д} = 6 \cdot 10^{-8}$, т. е. раствор SO_2 в воде является кислотой средней силы, которая образует два ряда солей: средние (сульфиты) и кислые (гидросульфиты).

В воде растворимы сульфиты щелочных металлов и гидросульфиты. Растворы средних солей хорошо гидролизуются по аниону:

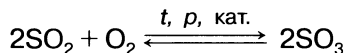


Как уже указывалось выше, все соли сернистой кислоты при действии на них более сильных кислот разлагаются с образованием SO_2 и H_2O .

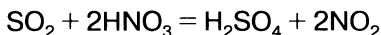
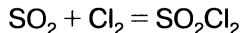
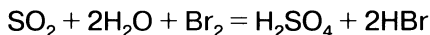
Как можно заметить, рассмотренные выше реакции не относятся к окислительно-восстановительным. Однако для сернистого газа характерны как окислительные, так и восстановительные свойства, так как степень окисления серы в нем имеет промежуточное значение (+4).

Окислительные свойства оксида серы(IV) иллюстрирует, например, знакомая вам реакция: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

Восстановительные свойства SO_2 можно рассмотреть на очень важной для получения серной кислоты реакции окисления оксида серы(IV) в оксид серы(VI):



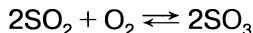
Оксид серы(IV) может быть окислен и другими сильными окислителями, например галогенами или азотной кислотой:



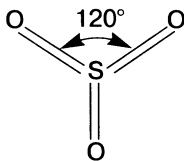
Применение. Сернистый газ применяют в производстве серной кислоты, оксида серы(VI), сульфитов, гидросульфитов, для отбеливания шерсти, шелка, соломы, консервирования фруктов и овощей, дезинфекции и как антиоксидант.

ОКСИД СЕРЫ(VI)

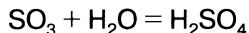
Получение. Оксид серы(VI) (серный ангидрид) получают как промежуточный продукт при производстве серной кислоты каталитическим (платина или оксид ванадия(V)) окислением сернистого газа при температуре около 500°C :

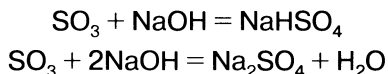


Строение молекулы и свойства. Молекула SO_3 имеет форму равностороннего треугольника:

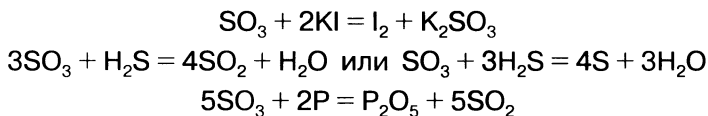


При обычных условиях это бесцветная ядовитая жидкость. Оксид серы(VI) является типичным кислотным оксидом:





Серный ангидрид очень сильный окислитель, поскольку сера в нем имеет максимальную степень окисления (+6). Поэтому он энергично взаимодействует с такими восстановителями, как, например, иодид калия, сероводород или фосфор:



СЕРНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Производство серной кислоты. Производство серной кислоты включает три стадии:

1. *Получение SO_2 .* В качестве сырья применяют серный колчедан, серу или сероводород.

2. *Получение SO_3 .* Этот процесс вам уже известен — окисление SO_2 кислородом проводят с помощью катализатора.

3. *Получение H_2SO_4 .* В отличие от известной вам реакции, описываемой уравнением $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$, процесс растворения оксида серы(VI) проводят не в воде, а в концентрированной серной кислоте, при этом получается раствор, называемый **олеумом**.

Химические процессы производства серной кислоты можно представить в виде следующей схемы:

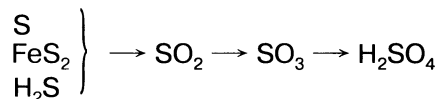


Схема производства серной кислоты представлена на рисунке 56¹.

Первую стадию проводят в печи для обжига в кипящем слое, так как обжиг колчедана — процесс гетерогенный. Перед обжигом колчедан размалывают и подают в печь ленточным транспортером. В обжиговой печи через размолотый колчедан пропускают сильную струю воздуха. Частицы колчедана оказываются во взвешенном состоянии, создавая иллюзию кипящей жидкости, что и дало название — **метод кипящего слоя**.

Полученный оксид серы(IV) сначала направляют на очистку от крупной пыли в циклон, от мелкой пыли в электрофильтр, затем осушают в сушильной башне, промывая его серной кислотой. После этого очищенный и осушенный газ подогревают в теплообменнике.

Вторую стадию — получение SO_3 — проводят в контактном аппарате. В нем на специальных полочках-решетках размещают слоями катализатор, созданный на основе оксида ванадия(V) V_2O_5 . Между слоями

¹ В настоящее время из-за истощения запасов железного колчедана FeS_2 в качестве исходного сырья, как правило, используют самородную серу.

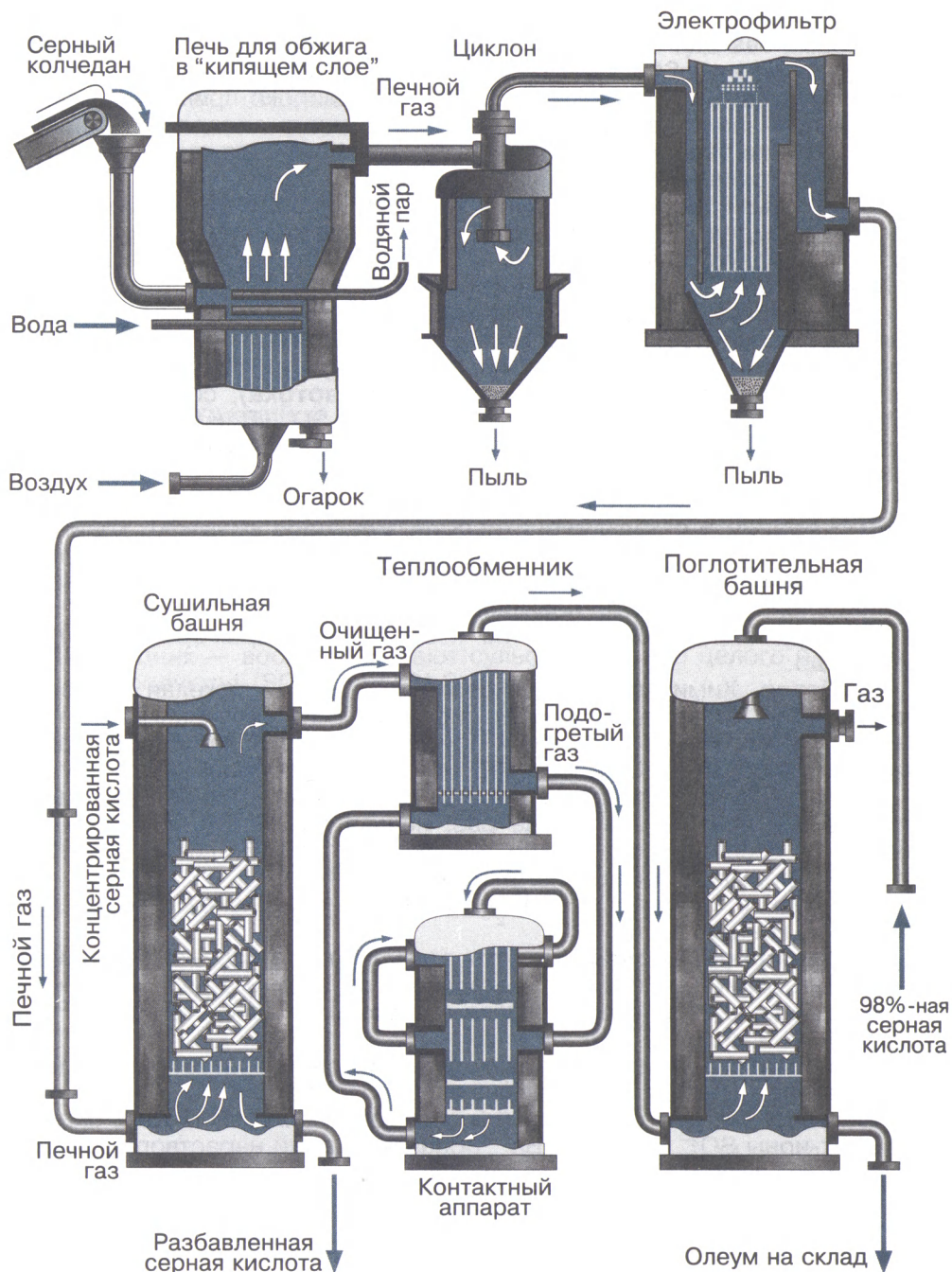


Рис. 56. Схема производства серной кислоты

катализатора расположены трубки теплообменника, по которым подают обжиговой газ для подогрева. При этом одновременно решается проблема нагревания SO_2 и охлаждения до необходимой температуры SO_3 . Этот принцип — **принцип теплообмена** — широко применяют в химическом производстве. Выходящий из контактного аппарата газ направляют в трубки теплообменника для дальнейшего охлаждения и передачи теплоты очищенному и осушенному SO_2 .

Для *третьей стадии* — поглощения SO_3 — воду не применяют, так как из-за выделяющейся теплоты вода превращается в пар и серная кислота образуется в виде капелек тумана. Поэтому SO_3 в поглотительной башне растворяют в концентрированной серной кислоте. Поглощение SO_3 серной кислотой — процесс гетерогенный, и для создания большей поверхности соприкосновения поглотительную башню заполняют кольцами из огнеупорной керамики. Кислота, стекая сверху, омывает большое число колец (**принцип противотока**), создавая тем самым большую площадь соприкосновения с SO_3 . Полученный раствор оксида серы(VI) в серной кислоте — олеум направляют на склад готовой продукции.

Производство серной кислоты создает немало экологических проблем. Выбросы и отходы сернокислотных заводов вызывают крайне негативное воздействие на окружающую среду: учащение заболеваний дыхательной системы у человека и животных, гибель растительности и подавление ее роста, повышение коррозионного износа материалов, разрушение сооружений из известняка и мрамора, закисление почв и др.

Свойства. Химически чистая серная кислота — тяжелая бесцветная маслянистая жидкость. Обладает сильными гигроскопическими свойствами, поэтому применяется для осушения газов. Она хорошо растворяет оксид серы(VI). Этот раствор, как вы знаете, называют олеумом.

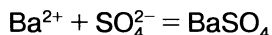
Вы также знаете правило разбавления концентрированной серной кислоты, но повторим его еще раз: нельзя приливать воду к кислоте (почему?), а следует осторожно тоненькой струйкой вливать **кислоту в воду**, непрерывно помешивая раствор.

Химические свойства серной кислоты в значительной степени зависят от ее концентрации.

Разбавленная серная кислота проявляет все характерные свойства кислот: взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, с оксидами металлов (основными и амфотерными), с основаниями и солями.

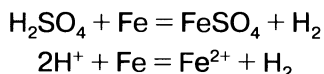
Поскольку серная кислота двухосновная, она образует два ряда солей: средние (сульфаты) и кислые (гидросульфаты).

Реактивом на серную кислоту и сульфаты является хлорид бария — сульфат-ионы SO_4^{2-} с ионами Ba^{2+} образуют белый нерастворимый сульфат бария, выпадающий в осадок:

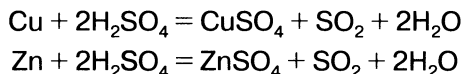


Концентрированная серная кислота по свойствам сильно отличается от разбавленной. Так, при взаимодействии концентрированной

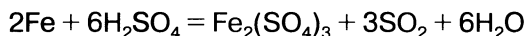
серной кислоты с металлами водород не выделяется, поскольку окислителем выступают уже не катионы водорода, а сульфат-анионы. Например, разбавленная серная кислота окисляет железо до сульфата железа(II) и не взаимодействует с металлами, расположенными в ряду напряжений после водорода:



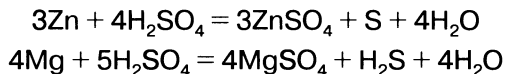
Концентрированная серная кислота окисляет металлы вне зависимости от их положения в ряду напряжений, но не железо, алюминий, хром, золото и металлы платиновой группы:



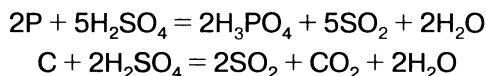
Железо, алюминий и хром концентрированная серная кислота пассивирует, поэтому по железной дороге очень концентрированную серную кислоту (свыше 90%) перевозят в алюминиевых и стальных цистернах. Если же взять умеренно концентрированную серную кислоту (70—75%-ную), то при нагревании она будет взаимодействовать и с этими металлами:



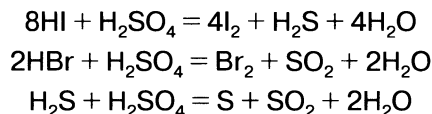
Наиболее активные из металлов — щелочные, щелочно-земельные, магний и цинк — восстанавливают сульфат-ионы до целого букета различных продуктов (SO_2 , S или H_2S):



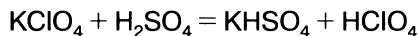
Окислителем концентрированная серная кислота выступает и по отношению к неметаллам:



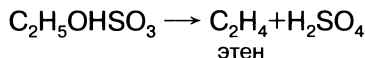
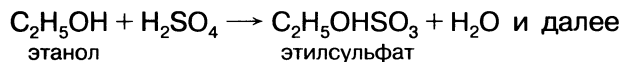
Уже при комнатной температуре концентрированная серная кислота окисляет галогеноводороды и сероводород:



Будучи термически устойчивой и нелетучей кислотой, серная кислота способна вытеснять другие кислоты из их твердых солей. Реакция получения хлороводорода вам уже знакома, поэтому приведем уравнение реакции получения хлорной кислоты:

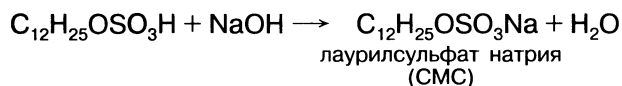
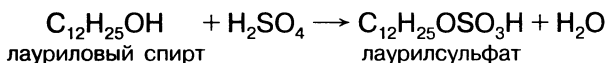


Концентрированная серная кислота очень гигроскопична и разлагает (дегидратирует) многие органические вещества, отнимая от них воду:

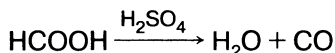


С помощью этой реакции можно получить не только этен, но и диэтиловый простой эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$, который по этой причине имеет тривиальное название «серный эфир».

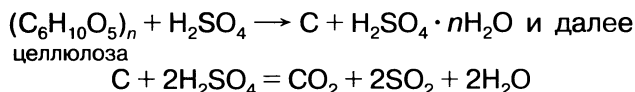
Серная кислота образует сложные эфиры не только с этанолом, но и с высшими спиртами. Эта реакция лежит в основе получения синтетических моющих средств — солей алкилсульфатов:



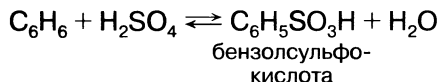
На дегидратирующем свойстве серной кислоты основан метод лабораторного получения оксида углерода(II) из муравьиной кислоты:



Отнимая воду от молекул углеводов, концентрированная серная кислота обугливает их:



Очень важной в промышленном отношении является реакция сульфирования бензола:



Применение. Серную кислоту широко используют в производстве удобрений, минеральных кислот, солей, синтетических моющих средств, для получения дымообразующих и взрывчатых веществ, изооктана, капролактама, простых и сложных эфиров, как компонент нитрующих смесей, как сульфлирующий реагент для получения многих красителей и лекарств, при очистке нефтепродуктов, травлении металлов, в гидрометаллургии и как электролит в автомобильных аккумуляторах.

Соли серной кислоты проявляют все типичные свойства солей: взаимодействуют с растворами других солей, со щелочами и кислотами, с металлами, гидролизуются по катиону, если образованы слабым основанием. Многие средние соли этой кислоты образуют кристалло-

гидраты, которые для меди, цинка, железа, кобальта и никеля называют купоросами.

Некоторые кристаллогидраты представляют собой *двойные соли*, например алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Наиболее широко применяют следующие соли:

Сульфат натрия кристаллизуется из водных растворов в виде десятиводного гидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль). Применяют в медицине в качестве слабительного, а безводный сульфат натрия для производства соды и стекла.

Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ — азотное удобрение, а *сульфат калия* K_2SO_4 — калийное удобрение.

Сульфат кальция в природе встречается в виде минерала гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При нагревании до $150^\circ C$ он теряет часть воды и переходит в гидрат состава $2CaSO_4 \cdot H_2O$ — алебастр. Алебастр при замешивании с водой в тестообразную массу через некоторое время затвердевает, превращаясь в гипс. Этот процесс широко используют в медицине и строительстве.

Сульфат магния $MgSO_4$ содержится в морской воде, обуславливая ее горький вкус. Используют в медицине как лекарственное средство.

Сульфат бария $BaSO_4$ также используют в медицине как рентгеноконтрастное вещество («баритовая каша»).

Купоросы. Раствор медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ используют для протравливания семян и борьбы с виноградной филлоксерой. Как инсектицид применяют и железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, который используют также для приготовления чернил, минеральных красок и др. Цинковый купорос $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ применяют для производства минеральных красок, в ситцепечатании и медицине.



1. Вычислите объем оксида серы(IV) (н. у.), который получается при обжиге 3 т пирита, при условии, что производственные потери составляют 12%.
2. Через контактный аппарат пропустили смесь, состоящую из 20% оксида серы(IV) и 80% воздуха (по объему). Определите объемные доли компонентов в полученной газовой смеси, если прореагировало 60% сернистого газа.
3. Через 68 г 4%-ного раствора сероводородной кислоты пропустили газ, образовавшийся при сжигании 0,96 г серы в избытке кислорода. Какое вещество выпало в осадок и какова его масса?
4. Через 250 мл 0,5 М раствора едкого натра пропустили 60 л воздуха, содержащего 15% (по объему) сернистого газа, и раствор выпарили. Определите состав твердого остатка.
5. Нитрат калия массой 1,1 кг обработали 900 г 98%-ной серной кислоты. Определите массу и состав полученного после выпаривания остатка.
6. При сжигании 20 г сплава сульфидов алюминия и железа было получено 19,52 г диоксида серы. Определите массовые доли компонентов в сплаве.

7. В 500 г 5%-ного раствора сульфата меди(II) растворили 25 г медного купороса. Найдите массовую долю сульфата меди в полученном растворе, его молярность, нормальность и титр, если плотность равна 1,07 г/мл.
8. В 740 мл 2%-ного раствора сероводорода растворили 3,36 л H_2S (н. у.). Найдите массовую долю сероводорода в полученном растворе.

§ 37. Азот и его соединения

АЗОТ

Нахождение в природе. В литосфере на долю связанного азота приходится лишь 0,01%. Среди природных минералов наиболее известны селитры: чилийская NaNO_3 , индийская KNO_3 и норвежская $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Основная часть свободного азота приходится на атмосферу: 78,09% по объему или 65,6% по массе. Над каждым гектаром земной поверхности постоянно «висят» 8 тыс. тонн азота. Значительная часть связанного азота содержится в органических веществах, в первую очередь в белках.

Азот в виде различных соединений содержится в нефти (до 1,5% по массе) и каменном угле (до 2,5%).

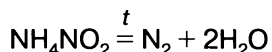
Азот жизненно важный элемент. Все основные части клеток организма построены из белковых молекул, в состав которых входит азот. Источник белков для человека — растительная и животная пища. Животные получают белки, поедая других животных или растения. Растения получают азот (в виде его соединений) из почвы.

В животном организме содержится от 1 до 10% азота (по массе), а в шерсти и рогах — до 15%.

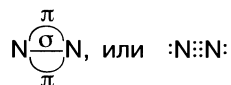
Большое значение в круговороте азота имеют особые бактерии, которые живут в клубеньках на корнях бобовых растений (клевера, гороха, вики, люпина). Их так и называют — клубеньковыми. Эти бактерии работают как маленькие химические фабрики и превращают свободный атмосферный азот в соединения.

Связанным азотом почва пополняется также и во время грозовых ливней; при этом из азота и кислорода образуется вначале оксид азота(II), который под действием кислорода воздуха превращается в оксид азота(IV), а последний взаимодействует с водой (также в присутствии кислорода воздуха) и образует азотную кислоту. Эта кислота, попадая в почву, реагирует с находящимися в ней соединениями натрия, калия, кальция и дает селитры, столь необходимые растениям.

Получение. Как и кислород, азот получают в промышленности фракционной перегонкой жидкого воздуха. Полученный таким образом азот содержит примеси благородных газов (в основном аргона). В лаборатории азот получают разложением нитрита аммония:



Строение молекулы и свойства. В молекуле азота имеется очень прочная тройная связь, длина и энергия которой соответственно 0,109 нм и 940 кДж/моль. Эта связь состоит из одной σ и двух π -связей:



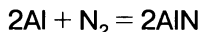
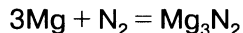
Молекула азота изoeлектронна молекуле ацетилену. Однако по сравнению с молекулой ацетилену, у которой энергия разрыва первой связи наименьшая, для азота именно энергия разрыва первой связи очень высока (523 кДж/моль). Из-за малого расстояния между атомами в молекуле азота энергия π -связи больше, чем σ -связи, и поэтому азот не проявляет склонности к образованию цепей ---N---N--- , что характерно для атомов углерода. Эти особенности и обуславливают крайнюю пассивность молекул азота при обычных условиях.

Азот — бесцветный газ без запаха и вкуса. Так как молекула азота неполярна, то он имеет очень низкие температуры плавления (-210°C) и кипения (-196°C). Очень плохо растворим в воде (лишь 0,023 объема в одном объеме воды).

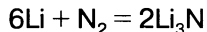
Азот не поддерживает горения и, наоборот, сам является продуктом горения многих органических соединений и аммиака.

По электроотрицательности азот уступает только фтору и кислороду, поэтому для него характерны **окислительные свойства**.

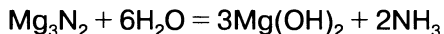
С металлами он образует нитриды при нагревании:



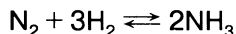
И только с литием азот соединяется при обычных условиях:



Многие нитриды легко гидролизуются:

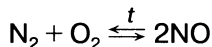


В реакции с водородом азот выступает также в роли окислителя и обратимо взаимодействует с ним при высокой температуре и давлении в присутствии катализатора:

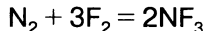


В качестве катализатора применяют железо с добавками оксидов калия и алюминия.

В реакциях с кислородом и фтором азот выступает в роли **восстановителя**:

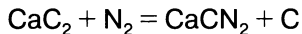


Напомним, что это одна из немногих эндотермических реакций соединения.

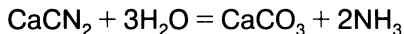


Азот не реагирует ни с кислотами, ни со щелочами.

Среди реакций со сложными веществами отметим взаимодействие азота с карбидом кальция, в результате которого образуется цианамид кальция:



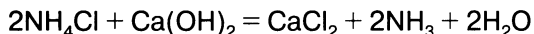
Цианамид разлагается водой с образованием аммиака:



Применение. Азот применяют для получения аммиака, как инертную среду в химических и металлургических процессах, при сварке металлов, в вакуумных установках. В медицине чистый азот используют в качестве инертной среды при лечении туберкулеза легких, а жидкий азот — при лечении заболеваний позвоночника, суставов, кожных заболеваний и др.

АММИАК

Получение. Как вы уже знаете, в промышленности аммиак получают синтезом из азотоводородной смеси. В свою очередь, исходный азот получают из жидкого воздуха, а водород — конверсионным способом или электролизом воды. В лаборатории аммиак обычно получают слабым нагреванием смеси гашеной извести с нашатырем:



Строение молекулы и свойства. Молекула аммиака имеет тетраэдрическую форму из-за sp^3 -гибридизации орбиталей атома азота (рис. 57).

Длина связи N—H равна 0,101 нм, а валентный угол составляет 107° . Так как молекула аммиака дипольна (атом азота в ней имеет неподеленную электронную пару), газообразный аммиак в отличие от азота легко сжижается за счет образования межмолекулярных водородных связей ($t_{\text{кип}} = -33^\circ\text{C}$). Аммиак замечательно растворяется в воде и по этому свойству занимает первое место среди всех газов.

Аммиак очень реакционно-способен. Для него характерны шесть групп реакций.

1. **Основные свойства** аммиак проявляет за счет присоединения протона к атому азота по донорно-акцепторному механизму:



Растворение аммиака в воде сопровождается обратимым химическим взаимодействием с ней:

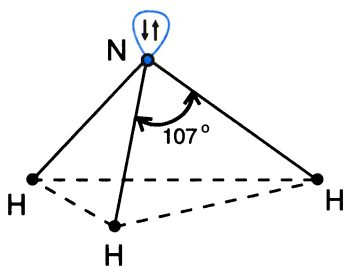
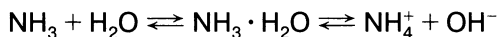


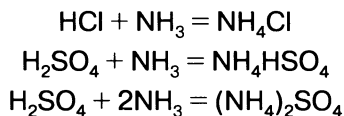
Рис. 57. Схема строения молекулы аммиака

Этот обратимый процесс сильно смещен влево, и только 0,4% аммиака связывается

в продукт, называемый гидратом аммиака¹. Гидрат аммиака диссоциирует на катион аммония и гидроксид-анион.

Водный раствор аммиака проявляет слабые основные свойства, имеет щелочную среду и изменяет окраску индикаторов.

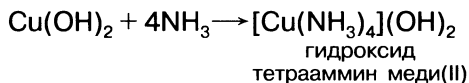
Еще энергичнее аммиак акцептирует протоны из молекул кислот, образуя в результате такого взаимодействия средние или кислые соли аммония (в зависимости от основности кислот):



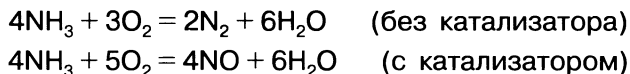
С фосфорной кислотой аммиак образует гидро- и дигидрофосфаты $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ соответственно, а фосфат аммония нельзя получить, так как он полностью гидролизуется:



2. Аммиак вступает во множество реакций комплексообразования, так как за счет неподеленной электронной пары у атома азота его молекулы являются прекрасными лигандами:

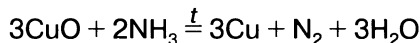


3. Аммиак за счет азота в степени окисления -3 проявляет сильные восстановительные свойства. Так, он горит:

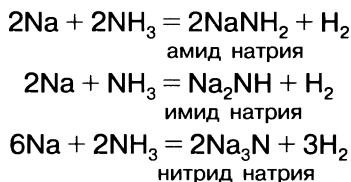


Последний процесс используют в промышленности для получения азотной кислоты.

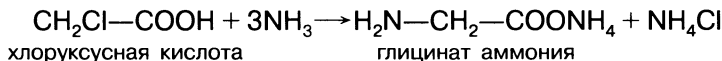
Восстановительные свойства аммиака проявляет и при взаимодействии с оксидами металлов:



4. За счет атомов водорода в степени окисления $+1$ аммиак может выступать и в несвойственной ему роли окислителя, например в реакциях с активными металлами (щелочными, щелочно-земельными, магнием и алюминием):



¹ Раньше водный раствор аммиака называли гидроксидом аммония и обозначали формулой NH_4OH .

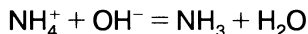
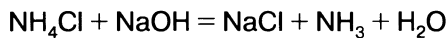
$$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{Br} \\ \text{бромэтан} \qquad \qquad \qquad \text{этиламин} \\ \text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH} + 3\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COONH}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} \\ \text{хлоруксусная кислота} \qquad \qquad \qquad \text{глицинат аммония} \end{array}$$

$$\text{CH}_3\text{—COOC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{—CONH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$
$$2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \xrightarrow{t, p} (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$$

СОЛИ АММОНИЯ

Все соли аммония — твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. По ряду свойств они похожи на соли щелочных металлов, и в первую очередь на соли калия, так как радиусы ионов K^+ и NH_4^+ приблизительно равны.

Они обладают всеми свойствами солей, обусловленными наличием кислотных остатков. Например, хлорид аммония или сульфат аммония реагирует соответственно с нитратом серебра или хлоридом бария, образуя при этом характерные осадки хлорида серебра или сульфата бария. Карбонат аммония взаимодействует с кислотами, так как в результате реакции выделяется углекислый газ.

Кроме того, ион аммония обуславливает другое общее для всех солей аммония свойство: его соли реагируют со щелочами с выделением аммиака. Например:



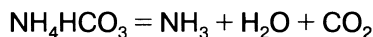
Эта реакция является *качественной реакцией на соли аммония*: выделяющийся аммиак легко обнаруживают или по запаху, или по посинению влажной красной лакмусовой бумажки, или по образованию характерного дыма при поднесении к отверстию пробирки, где происходит реакция, стеклянной палочки, смоченной соляной кислотой.

Соли аммония способны разлагаться при нагревании с выделением газообразного аммиака, например:



Поэтому хлорид аммония, или нашатырь, используют при паянии: он очищает поверхность металла от оксидной пленки и к нему хорошо пристает припой.

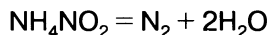
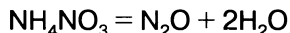
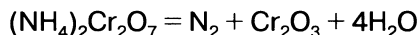
Гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 и карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ применяют в кондитерском деле, так как они легко разлагаются при нагревании и образуют газы, разрыхляющие тесто и делающие его пышным:



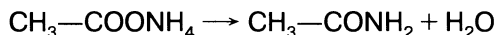
Если же соль аммония образована сильной нелетучей кислотой, то при разложении таких солей образуются кислая соль и аммиак, например:



Легко заметить, что все рассмотренные реакции разложения не относятся к окислительно-восстановительным. Если в анионе кислоты присутствует элемент-окислитель, разложение соли аммония представляет собой окислительно-восстановительную реакцию



Аммонийные соли органических кислот при нагревании разлагаются на амиды кислот и воду. Эта реакция является одним из способов получения амидов:



Почти все неорганические соли аммония используют в качестве азотных удобрений. Как вы знаете, растения способны усваивать азот только в связанном виде, т. е. в виде ионов NH_4^+ , NO_3^- и др. Замечательный русский химик Д. Н. Прянишников выяснил, что если у расте-

ния есть выбор, то оно предпочитает катион аммония нитрат-аниону, поэтому использование солей аммония в качестве азотных удобрений особенно эффективно. Очень ценным азотным удобрением является нитрат аммония, или аммиачная селитра; ее также используют как взрывчатку в смеси с порошками алюминия и угля (аммонал) при горных разработках.

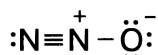
ОКСИДЫ АЗОТА

Азот образует оксиды, в которых он проявляет все значения степеней окисления: от +1 до +5. Это оксиды N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 или N_2O_4 и N_2O_5 .

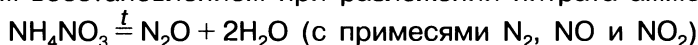
Оксид азота(I) и оксид азота(II) — несолеобразующие оксиды. Остальные — солеобразующие кислотные оксиды.

Оксид азота(I) N_2O .

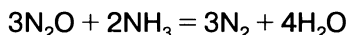
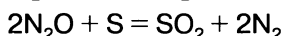
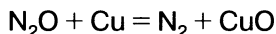
Имеет структурную формулу



Бесцветный газ со слабым своеобразным запахом, обладает наркотическим действием (его также называют «веселящий газ» и используют в стоматологии для анестезии). Получают внутримолекулярным окислением-восстановлением при разложении нитрата аммония:



При нагревании до 500 °C оксид азота(I) распадается на азот и кислород, а потому является окислителем металлов и неметаллов и восстанавливается при этом в основном до свободного азота:



Оксид азота(II) NO .

Имеет структурную формулу



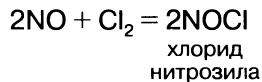
Наличие неспаренного электрона на одной из орбиталей молекулы этого соединения объясняет его парамагнитные свойства. Получают NO синтезом при температуре электрической дуги или действии УФ-лучей на азотоводородную смесь. В промышленности чаще всего оксид азота(II) получают каталитическим окислением аммиака.

Оксид азота(II), как и все рассмотренные ниже оксиды азота, токсичен. Это бесцветный газ, без запаха, почти нерастворим в воде.

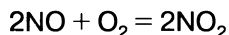
Из-за наличия неспаренного электрона молекулы NO легко соединяются с радикалами. Поэтому реакции радикальной полимеризации при добавлении NO прекращаются из-за обрыва цепи.

Молекула NO способна терять неспаренный электрон, превращаясь

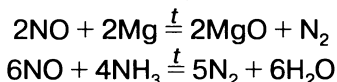
в ион нитрозония NO^+ , который может входить в состав продукта присоединения другого атома или группы атомов, например:



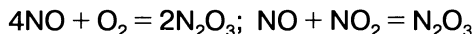
Легко заметить, что в этом случае NO проявляет восстановительные свойства, как и в имеющей практическое значение (для производства азотной кислоты) реакции непосредственного окисления кислородом воздуха в оксид азота(IV):



Однако для оксида азота(II), как и вообще для всех оксидов азота, более характерны окислительные свойства:



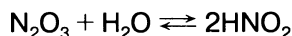
Оксид азота(III) N_2O_3 представляет собой темно-синюю жидкость. Он может быть получен при низких температурах в результате реакций:



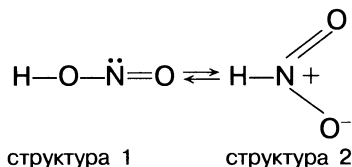
Этот оксид легко разлагается при температуре 25°C , и от исходного вещества остается только 10%:



Это типичный кислотный оксид, который при растворении в воде образует существующую только в растворе азотистую кислоту:

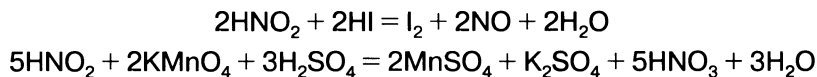


Азотистая кислота присутствует в растворе в виде двух таутомерных форм:

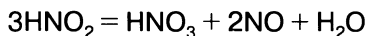


В органической химии при получении азокрасителей в зависимости от таутомерной формы получают два вида производных: из структуры 1 образуются эфиры азотистой кислоты — органические нитриты с общей формулой $\text{R}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$, а из структуры 2 — нитросоединения с общей формулой $\text{R}-\text{NO}_2$.

Так как в азотистой кислоте кислотообразователь имеет промежуточное значение степени окисления (+3), то эта кислота может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства:



Азотистая кислота неустойчива и легко разлагается — диспропорционирует:

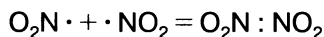
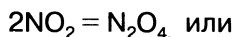


А вот ее соли — нитриты — более устойчивы. Нитриты щелочных металлов плавятся без разложения. В очень небольших количествах их используют при изготовлении колбас, однако большие дозы их ядовиты. Как и азотистая кислота, нитриты могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

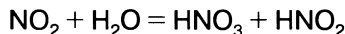
Оксид азота(IV) NO_2 . Этот оксид легко образуется при окислении оксида азота(II) кислородом воздуха. Он представляет собой весьма токсичный бурый газ. Строение молекулы NO_2 может быть отражено следующими структурными формулами:



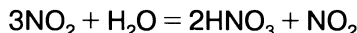
Молекула NO_2 имеет неспаренный электрон. При сжижении ($t_{\text{кип}} = 21,5^\circ\text{C}$) этот газ бледнеет, а при замерзании ($t_{\text{пл}} = -11^\circ\text{C}$) образует бесцветные кристаллы, что объясняется димеризацией молекул NO_2 :



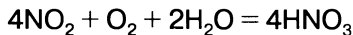
Обеим формам оксида — и NO_2 , и N_2O_4 — соответствуют две кислоты:



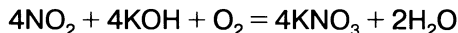
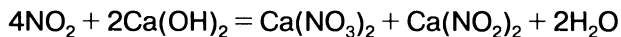
Этот процесс протекает на холоде при недостатке кислорода. При нагревании (также при недостатке кислорода) идет несколько иная реакция:



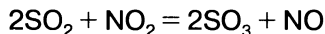
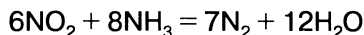
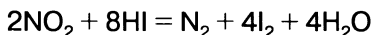
Если же растворение NO_2 проводить при избытке кислорода и нагревании, то образуется только один продукт:



Аналогично NO_2 реагирует и с растворами щелочей:

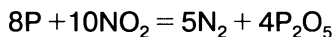
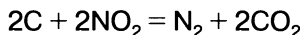
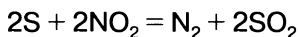


Оксид азота(IV) является более сильным окислителем, чем рассмотренные ранее оксиды:

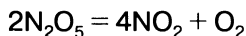


Последнюю реакцию используют при производстве серной кислоты нитрозным способом.

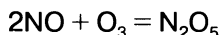
В атмосфере оксида азота(IV) сгорают уголь, сера и фосфор:



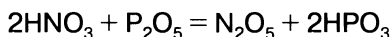
Оксид азота(V) N_2O_5 . Это бесцветные кристаллы при температуре до 33,3 °С, которые при дальнейшем нагревании разлагаются:



Получают N_2O_5 , окисляя низшие оксиды озонем:

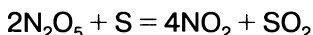


или действуя оксидом фосфора(V) на азотную кислоту:



Это типичный кислотный оксид, которому соответствует азотная кислота, — он взаимодействует с водой, щелочами, оксидами металлов (амфотерными и основными).

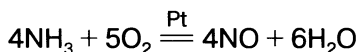
Проявляет сильные окислительные свойства:



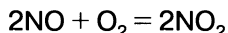
АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Получение. В промышленности азотную кислоту получают в три стадии:

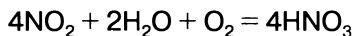
1) Контактное окисление аммиака до оксида азота(II):



2) Окисление оксида(II) в оксид азота(IV) кислородом воздуха:

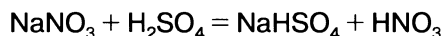


3) Абсорбция (поглощение) оксида азота(IV) водой при избытке кислорода:

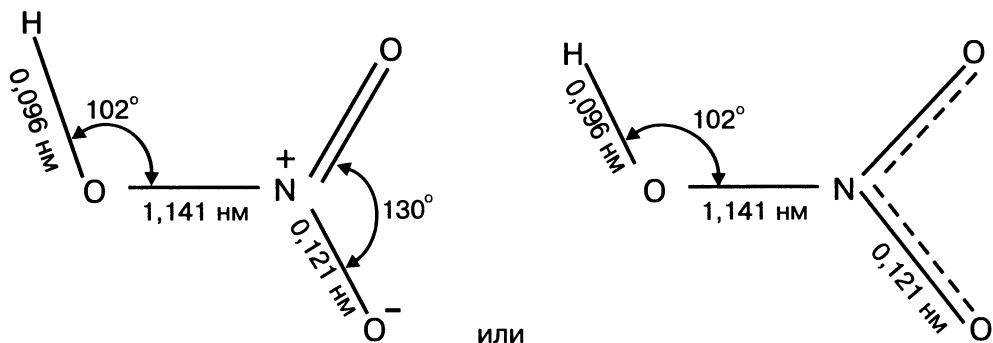


В результате получается 60—62%-ная азотная кислота. Применяя перегонку азотной кислоты или используя N_2O_4 , на азотнокислых заводах концентрацию азотной кислоты доводят почти до 100%.

В лаборатории азотную кислоту получают действием концентрированной серной кислоты на нитраты при слабом нагревании:

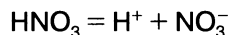


Строение молекулы и свойства. Молекула азотной кислоты плоская. Угловое расположение атомов в молекуле и длины связей в ней можно отразить с помощью следующих схем:



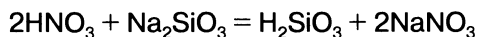
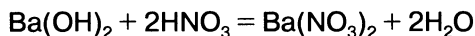
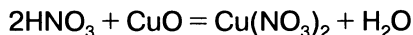
Атомы кислорода, связанные только с атомом азота, равноценны. Они находятся на одинаковом расстоянии от него и имеют одинаковый заряд.

В разбавленных растворах азотная кислота полностью диссоциирует:



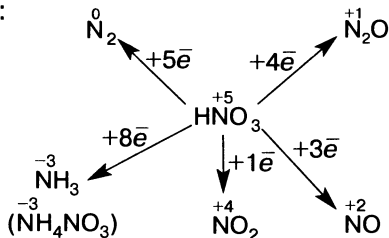
В образовавшемся при диссоциации нитрат-ионе все связи равноценны.

1. Азотная кислота проявляет все **типичные свойства кислот** — взаимодействует с оксидами металлов, основаниями, солями:

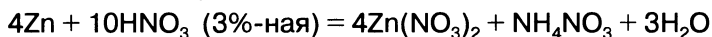
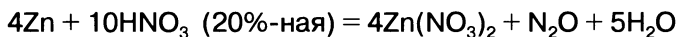
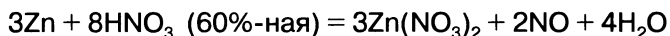


2. Азотная кислота **очень сильный окислитель**, так как содержит атом азота в максимальной степени окисления (+5). Поэтому она взаимодействует со многими простыми и сложными веществами. В этих реакциях атом азота восстанавливается до степеней окисления от +4 до -3 в зависимости от условий реакции, концентрации кислоты и восстановительных свойств сореагента.

Чем меньше концентрация кислоты и чем сильнее выражены восстановительные свойства сореагента-металла, тем сильнее восстанавливается азотная кислота:

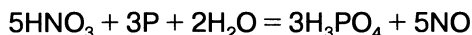
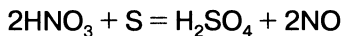


В результате реакции азотной кислоты с металлами образуются соль, вода и не один какой-либо продукт восстановления, а множество с преобладанием какого-то основного продукта. Проиллюстрируем это на примере взаимодействия азотной кислоты различной концентрации с цинком:



Концентрированная азотная кислота пассивирует железо, хром, алюминий, и поэтому ее перевозят по железной дороге в стальных и алюминиевых цистернах.

С неметаллами реагирует очень концентрированная (более чем 60%-ная) азотная кислота, при этом она восстанавливается до NO_2 или NO :



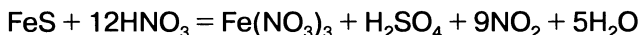
Концентрированная азотная кислота взаимодействует и со сложными веществами, окисляя их:



Смесь одного объема HNO_3 и трех объемов HCl называют царской водкой, так как она растворяет «царя металлов» — золото. Суммарное уравнение этой реакции

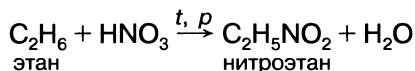


Азотная кислота окисляет иодоводород, сульфид железа(II) и другие соединения:



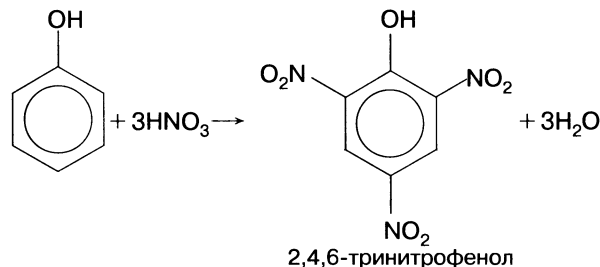
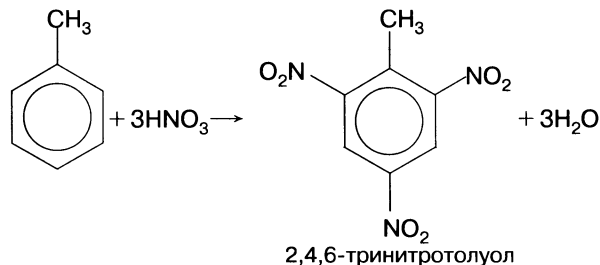
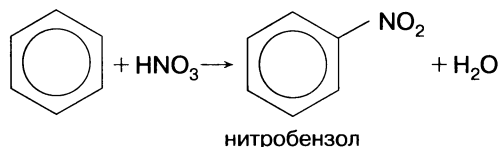
3. Многочисленны реакции **нитрования органических соединений** азотной кислотой.

Взаимодействие азотной кислоты с углеводородами может протекать как по радикальному механизму, так и по механизму электрофильного замещения. Примером радикального процесса может служить реакция Коновалова, с помощью которой из алканов получают нитроалканы, используемые в качестве растворителей:

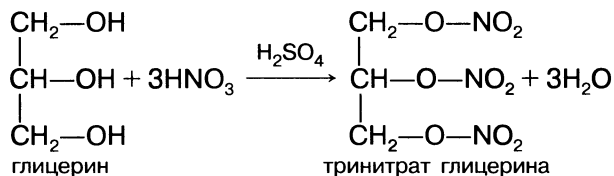


По механизму электрофильного замещения протекает нитрование ароматических углеводородов и их производных. В качестве нитрующе-

го реагента используют как саму азотную кислоту, так и ее смесь с концентрированной серной кислотой (нитрующую смесь). Так получают важные продукты органического синтеза, например нитробензол (сырье для получения анилина, растворителя), тринитротолуол (взрывчатое вещество тротил) и др.:



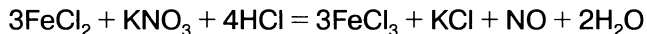
Взаимодействие азотной кислоты со спиртами приводит к образованию сложных эфиров (нитратов). Многие из них являются взрывчатыми веществами, а полимеры на основе нитроэфиров используют в производстве пластмасс, пленок, нитролаков и нитроэмалей:



Применение. Азотную кислоту используют для производства азотных и комплексных удобрений, серной и фосфорной кислот, взрывчатых веществ, красителей, лекарств, пластмасс, пленок, нитролаков и нитроэмалей, искусственных волокон, как компонент нитрующей смеси, для травления и растворения металлов в металлургии.

СОЛИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Как одноосновная кислота азотная кислота образует один ряд солей — нитраты. Все они хорошо растворимы в воде, устойчивее азотной кислоты и поэтому в водных растворах окислительными свойствами почти не обладают. Но при подкислении растворов свойства нитратов как окислителей усиливаются:



При нагревании нитраты разлагаются тем полнее, чем правее в электрохимическом ряду напряжений стоит металл, образующий соль.

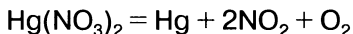
1. Нитраты щелочных и щелочно-земельных металлов (левее магния) разлагаются на нитрит и кислород:



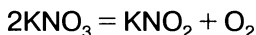
2. Нитраты металлов, расположенных в ряду напряжений от магния до меди включительно, разлагаются на оксид металла, оксид азота(IV) и кислород:



3. Нитраты металлов, расположенных в ряду напряжений правее меди, разлагаются на металл, оксид азота(IV) и кислород:



4. Разложение нитратов с образованием кислорода при нагревании объясняет их окислительное действие в расплаве:



Например, при горении черного пороха протекает следующая реакция:



При этом в качестве дополнительных продуктов могут образоваться также K_2SO_4 , K_2CO_3 , CO , N_2 , K_2S .

Соли азотной кислоты получают при действии кислоты на металлы, их оксиды и гидроксиды.

Нитраты натрия, калия, кальция и аммония называют селитрами; их применяют как азотные удобрения. Нитрат серебра (или ляпис) используют в медицине для прижигания ран, язв и т. д.



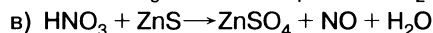
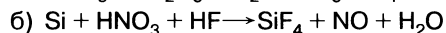
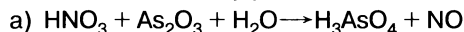
1. Плотность по водороду азотоводородной смеси составляет 4,00. Определите объемные доли компонентов смеси.

2. При прохождении через контактный аппарат смеси равных объемов азота и водорода 25% азота превращается в аммиак. Определите объемный состав газовой смеси, которая выходит из контактного аппарата.

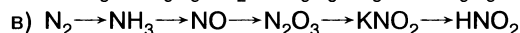
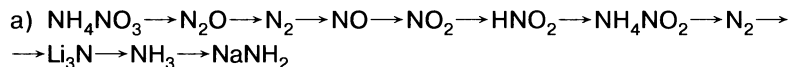
3. В разбавленной азотной кислоте растворили 92 мг смеси оксида меди(II) с медью. При этом выделилось 7,47 мл газа

(н.у.). Найдите массовые доли компонентов смеси и рассчитайте объем 12%-ной азотной кислоты (плотность 1,07 г/мл), необходимый для растворения 1 кг такой смеси.

4. Расставьте коэффициенты в схемах реакций:



5. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



6. Смешали и нагрели 150 мл 2 н раствора нитрита натрия и 150 мл 0,75 н раствора хлорида аммония. Определите объем выделившегося азота и нормальную концентрацию солей в полученном растворе.

7. При прокаливании 30 г смеси хлорида и нитрата натрия получили 28,08 г остатка. Найдите массовые доли компонентов исходной и полученной смесей.

8. В раствор нитрата серебра объемом 250 мл с концентрацией растворенного вещества 2 моль/л (плотность 1,25 г/мл) поместили медную пластину. Через некоторое время масса пластины увеличилась на 22,8 г. Найдите массовую долю нитрата серебра в растворе по окончании реакции.

9. Рассчитайте степень димеризации оксида азота(IV), если 14 л этого газа при нормальных условиях имеют массу 46 г.

§ 38. Фосфор и его соединения

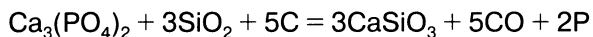
ФОСФОР

Нахождение в природе. Фосфор — один из немногих моноизотопных элементов; он встречается в природе в виде единственного нуклида ^{31}P и только в виде соединений. Фосфор образует около 190 минералов, важнейшими из которых являются фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, гидроксипатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Фосфор содержится во всех частях зеленых растений, но больше всего в плодах и семенах. В организмах животных в основном содержится в костях, мышцах и нервной ткани. Богаты фосфором желтки куриных яиц. В виде фосфат-иона фосфор входит в состав нуклеотидов — структурных звеньев нуклеиновых кислот, а в виде гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионов — в состав важнейшего энергетического вещества живых клеток — АТФ и других многочисленных органических соедине-

ний, которые принимают участие в реакциях фосфорилирования. Очевидно, это и позволило академику А. Е. Ферсману назвать фосфор «элементом жизни и мысли».

Получение. Свободный фосфор получают из природных фосфатов, прокаливая их с коксом и песком:

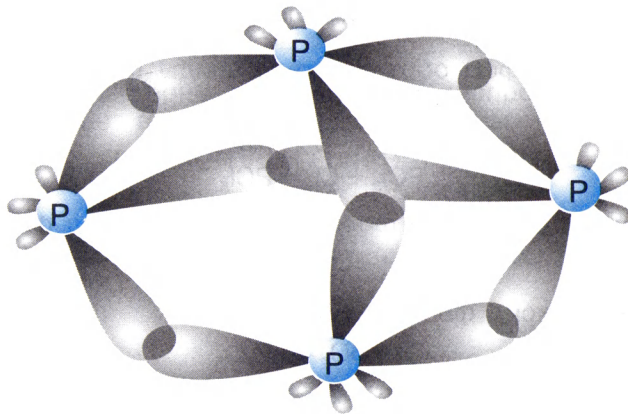


Аналогичным способом впервые получил фосфор немецкий алхимик Г. Бранд. Только вместо фосфатов он использовал сухой остаток мочи. Позднее по этой же реакции фосфор стали получать из костей животных.

Свойства. Существует более 10 аллотропных модификаций фосфора, из которых наиболее известны белый, красный и черный фосфор.

Белый фосфор — воскообразное белое или светло-желтое вещество, плохо растворимое в воде, но хорошо растворимое в сероуглероде или этиловом спирте. Светится в темноте, очень ядовит. Уже 0,1 г белого фосфора является смертельной дозой для человека. Противоядием в случае отравления может служить разбавленный раствор медного купороса.

Кристаллическая решетка белого фосфора молекулярная. Молекулы P_4 имеют тетраэдрическое строение с валентными углами, равными 60° . Образующие три σ -связи p -орбитали должны быть расположены под углом 90° , а так как валентный угол значительно меньше, то эти орбитали перекрываются не по прямой линии, соединяющей ядра атомов фосфора, а под некоторым углом к ней. Поэтому p -орбитали приобретают бананообразную форму:



Из-за возникающего напряжения химические связи получаются непрочными. По этой причине белый фосфор — самая реакционно-способная модификация: самовоспламеняется уже при 50°C , и поэтому его хранят под водой и в темноте.

В присутствии паров воды белый фосфор медленно окисляется кислородом воздуха с образованием фосфористой H_3PO_3 и фосфорнова-

тистой H_3PO_2 кислот. Этот процесс сопровождается холодным свечением — **хемолуминесценцией**.

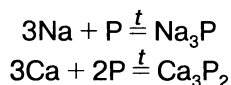
Красный фосфор более устойчив. Это порошок красного, фиолетового или темно-коричневого цвета. Имеет атомную кристаллическую решетку; полимер слоистого строения. Он значительно уступает в активности белому фосфору, не ядовит, не светится в темноте, не растворяется в сероуглероде, воспламеняется при температуре около 250°C . Образуется из белого фосфора при длительном нагревании без доступа воздуха.

Черный фосфор образуется из белого или красного фосфора при нагревании под высоким давлением (около 12 тыс. атм). Это также полимер слоистой структуры черно-серого цвета, похожий на графит.

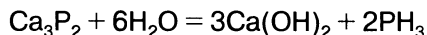
Из всех модификаций фосфора наиболее активен белый фосфор, но он очень ядовит, поэтому на практике химики предпочитают работать с фосфором красным.

Фосфор может быть как окислителем, так и восстановителем.

Окислительные свойства фосфор проявляет в реакциях с металлами:

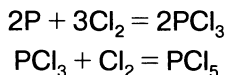


Образующиеся фосфиды легко гидролизуются:

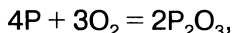


Восстановительные свойства фосфор проявляет в реакциях как с простыми веществами-неметаллами, образованными элементами с большим значением электроотрицательности, так и со сложными веществами-окислителями.

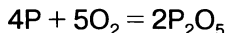
С галогенами фосфор образует галогениды фосфора(III) и фосфора(V), например:



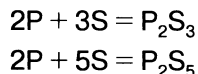
При медленном окислении фосфор образует оксид фосфора(III):



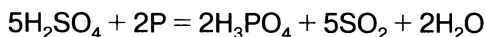
а при горении — оксид фосфора(V):



Фосфор реагирует и с другим халькогеном — серой:

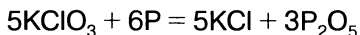


В качестве окислителя фосфора могут выступать концентрированные серная и азотная кислоты:

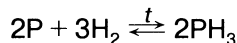




При поджигании спичек также происходит реакция окисления фосфора, только в роли окислителя выступает бертоллетова соль:

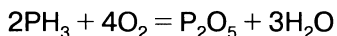


С водородом фосфор реагирует обратимо и с очень незначительным выходом фосфина:



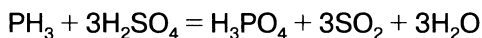
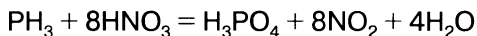
Поэтому фосфин получают уже рассмотренным выше гидролизом фосфидов.

Фосфин очень ядовитый газ с отвратительным чесночно-рыбным запахом. Воспламеняется на воздухе:



В этой реакции фосфин проявляет восстановительные свойства.

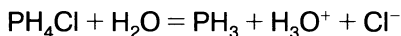
Фосфин также является восстановителем и в реакциях с сильными окислителями:



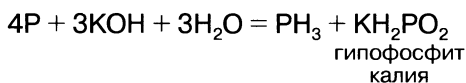
Подобно аммиаку, фосфин может образовывать соли фосфония:



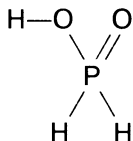
которые в отличие от солей аммония, гидролизующихся частично, в воде подвергаются полному гидролизу:



Для фосфора характерны также реакции диспропорционирования, в которых он выступает в роли и окислителя, и восстановителя:

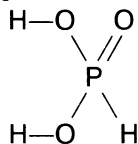


Гипофосфит калия KH_2PO_2 — соль одноосновной фосфорноватистой кислоты H_3PO_2 , структурная формула которой

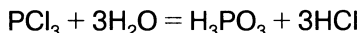


Это кислота средней силы, не имеет ангидрида, образует бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Гипофосфиты, равно как и соответствующая им кислота, являются сильными восстановителями и окисляются до фосфатов. Используются при химическом никелировании, для восстановления ионов никеля из раствора.

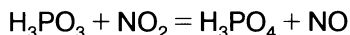
Фосфористая кислота H_3PO_3 — двухосновная кислота средней силы:



Она образуется при растворении оксида фосфора P_2O_3 в холодной воде или при гидролизе тригалогенидов фосфора:



Проявляет восстановительные свойства, как и соответствующий ей ангидрид:

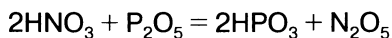
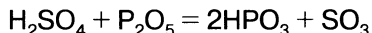


Применение. Белый фосфор в виде товарного продукта из-за примесей имеет желтый цвет и потому называется желтым фосфором. Его применяют для получения красного фосфора, фосфорных кислот и их производных, как раскислитель и компонент некоторых металлических сплавов. Основная область применения красного фосфора — спичечное производство.

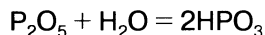
ОКСИД ФОСФОРА(V) И ФОСФОРНЫЕ КИСЛОТЫ. ФОСФАТЫ

Получение. Оксид фосфора(V), или фосфорный ангидрид, образуется при горении фосфора в виде густого белого дыма, состоящего из мелких кристалликов, которым приписывают формулу димера P_4O_{10} . В уравнениях реакций чаще используют формулу мономера P_2O_5 .

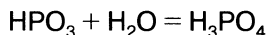
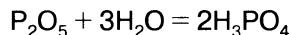
Это очень гигроскопичное вещество, которое эффективно используют для осушения газов и жидкостей:



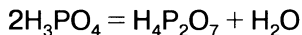
Метафосфорная кислота HPO_3 образуется при растворении оксида фосфора(V) в холодной воде, так как он представляет собой типичный кислотный оксид:



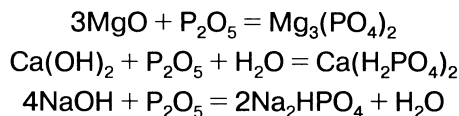
Если же фосфорный ангидрид растворить в горячей воде или прокипятить раствор метафосфорной кислоты, то образуется ортофосфорная кислота:



При нагревании ортофосфорной кислоты из двух ее молекул образуется дифосфорная, или пиропосфорная, кислота:



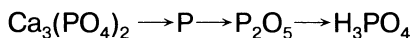
Оксид фосфора(V), как и все кислотные оксиды, взаимодействует с основными оксидами и щелочами, образуя различные средние или кислые соли:



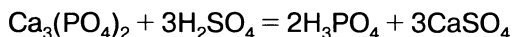
Наибольшее значение имеет трехосновная ортофосфорная, или просто фосфорная, кислота H_3PO_4 . Это твердое кристаллическое вещество, которое смешивается с водой в любых соотношениях. В отличие от азотной кислоты фосфорная не является сильным окислителем и не разлагается при нагревании.

Получают эту кислоту двумя способами: термическим и экстракционным.

Термическим способом получают чистую фосфорную кислоту в результате следующей цепочки превращений:



Экстракционный способ заключается в обработке природного измельченного фосфорита серной кислотой:

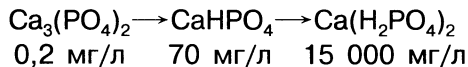


Малорастворимый сульфат кальция выпадает в виде осадка, а кислота остается в растворе, так же как и многие примеси: сульфаты кальция, железа, алюминия и др. Такую кислоту используют для производства удобрений.

Фосфорная кислота может дать димер $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, тример $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ или полимеры $(\text{HPO}_3)_n$ — полиметафосфорные кислоты.

Как трехосновная кислота ортофосфорная кислота диссоциирует в три ступени ($K'_\text{д} = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K''_\text{д} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ и $K'''_\text{д} = 4,4 \cdot 10^{-13}$) и образует три ряда солей: кислые (дигидрофосфаты и гидрофосфаты) и средние (фосфаты), равно как и соответствующий ей фосфорный ангидрид P_2O_5 .

Все фосфаты, кроме фосфатов щелочных металлов, в воде нерастворимы. Нерастворим также и фосфат лития. Все дигидрофосфаты в воде хорошо растворимы, а гидрофосфаты занимают по растворимости промежуточное положение между фосфатами и дигидрофосфатами. Например, растворимость фосфорнокислых солей кальция при 20°C изменяется следующим образом:



Возрастание растворимости от средних солей к кислым объясняется уменьшением прочности ионных кристаллических структур в результате уменьшения зарядов анионов в ряду: фосфат $\text{PO}_4^{3-} \longrightarrow$ гидрофосфат $\text{HPO}_4^{2-} \longrightarrow$ дигидрофосфат H_2PO_4^- — при одинаковом заряде катиона металла.

Применение. Фосфорную кислоту используют для производства удобрений, кормовых добавок, различных фосфатов. Она является ценным катализатором в органическом синтезе и компонентом антикоррозионных покрытий на металлах. Очищенную (пищевую) фосфорную кислоту применяют для придания кислого вкуса безалкогольным напиткам и для осветления сахара.

УДОБРЕНИЯ

Потребности сельскохозяйственных культур в питательных элементах удовлетворяют внесением в почву удобрений.

Удобрения содержат питательные элементы в связанном виде, т. е. в виде соединений. Растения поглощают эти соединения из почвы, при этом осуществляется ионный обмен.

По химическому составу удобрения делят на неорганические, или минеральные, органические, органоминеральные и бактериальные.

Минеральные удобрения — вещества неорганического происхождения. По действующему питательному элементу минеральные удобрения подразделяют на *макроудобрения* (азотные, фосфорные, калийные) и *микроудобрения* (борные, молибденовые и т. д.).

Для их получения используют природное сырье (фосфориты, селитры и др.), а также побочные продукты и отходы некоторых отраслей промышленности, например сульфат аммония — побочный продукт в коксохимии и производстве капрона. Минеральные удобрения получают в промышленности или механической обработкой неорганического сырья, например измельчением фосфоритов, или в результате химических реакций. Выпускают твердые и жидкие минеральные удобрения.

По агрохимическому воздействию минеральные удобрения разделяют на прямые и косвенные.

Прямые удобрения предназначены для непосредственного питания растений. Они содержат азот, фосфор, калий, магний, серу, железо и микроэлементы (В, Мо, Cu, Zn). Подразделяются на простые и комплексные удобрения.

Простые удобрения содержат один элемент питания (азот, фосфор, калий, молибден и т. д.). Среди них выделяют:

азотные удобрения, которые различают по форме соединений азота (аммиачные, аммонийные, амидные и их сочетания);

фосфорные удобрения, которые разделяют на растворимые в воде (простой суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaSO}_4$, двойной суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) и нерастворимые (фосфоритная мука $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, малорастворимый преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.), используемые на кислых почвах;

калийные удобрения, которые разделяют на концентрированные (KCl, K_2CO_3 и др.) и сырые соли (сильвинит, каинит и др.);

микроудобрения — вещества, содержащие микроэлементы (H_3BO_3 , молибдат аммония и др.).

Комплексные удобрения содержат не менее двух питательных элементов.

Косвенные удобрения применяют для химического, физического, микробиологического воздействия на почву с целью улучшения условий использования удобрений. Например, для нейтрализации кислотности почв применяют молотые известняки, доломит, гашеную известь, для мелиорации солонцов — гипс, для кислования почв — гидросульфит натрия.

Органические удобрения — вещества растительного и животного происхождения (навоз, торф, компосты, птичий помет, городские отходы и отбросы пищевых производств). Сюда относят и *зеленые удобрения* (люпин, бобы).

Внесенные в почву, эти удобрения под действием почвенных микроорганизмов разлагаются с образованием минеральных соединений азота, фосфора, калия и других питательных элементов.



1. Найдите массу гидрофосфата кальция, образующегося при взаимодействии 7,4 г гидроксида кальция и 11,76 г ортофосфорной кислоты.
2. 124 кг фосфата кальция обработали 98 кг 60%-ного раствора серной кислоты. Полученный раствор выпарили. Найдите массовые доли компонентов полученного остатка.
3. Из 2,5 т фосфорита, содержащего 20% примесей, с выходом 65% от теоретически возможного получили фосфор. Его сожгли и полученный с выходом 97% от теоретически возможного продукт растворили в 9,8 т 15%-ного раствора фосфорной кислоты. Найдите массовую долю фосфорной кислоты в полученном растворе.
4. В 200 мл воды растворили 56,8 г оксида фосфора(V). К полученному раствору прибавили 76,9 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,43 г/мл). Найдите массовые доли солей в полученном растворе.
5. При обработке 29,7 г смеси поташа K_2CO_3 и соды серной кислотой было получено 38,7 г безводных сульфатов калия и натрия. Найдите массовые доли компонентов в исходной смеси.
6. Комнатные растения можно поливать подкормкой из минеральных удобрений: в 1 л воды растворяют 2,5 г калийной селитры, 2,5 г дигидрофосфата калия и 10 г кальциевой селитры. Чему равны массовая доля и молярная концентрация каждого из компонентов полученного раствора, имеющего плотность 1,11 г/мл?

§ 39. Углерод и его соединения

УГЛЕРОД

Нахождение в природе. Углерод в природе встречается как в свободном состоянии — в форме двух своих модификаций: алмаза и графита, так и в виде соединений. В атмосфере, где он содержится в ви-

де углекислого газа, на долю последнего приходится 0,03% по массе. В литосфере углерод занимает только 13-е место по распространенности среди всех элементов, и на его долю приходится только 0,087%. Среди наиболее известных минералов следует отметить кальцит CaCO_3 и его разновидности (мел, мрамор, известняк), магнезит MgCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и конечно же знаменитый уральский самоцвет — малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Углерод — это основная часть каменного (до 99%) и бурого (до 72%) углей, а также торфа (до 57%). Он образует соединения, входящие в состав нефти и газа. Уже только перечисление последних полезных ископаемых показывает главенствующую роль углерода в мировой энергетике и транспорте.

И наконец, самое важное: углерод — это элемент, образующий все органические вещества, среди которых белки, жиры, углеводы, нуклеиновые кислоты и другие соединения — носители жизни на нашей планете.

Аллотропия. Углерод образует несколько аллотропных модификаций, среди которых наиболее известны алмаз, графит, карбин и пока еще экзотический фуллерен. Эти модификации имеют атомные кристаллические решетки, но различаются архитектурой кристаллов из-за разного типа гибридизации атомных орбиталей углерода. Как вы уже знаете, у алмаза это sp^3 -гибридизация и, следовательно, тетраэдрическая атомная кристаллическая решетка; у графита sp^2 -гибридизация и, следовательно, плоскостная атомная кристаллическая решетка; у карбина sp -гибридизация и соответственно линейная атомная кристаллическая решетка.

Фуллерен вначале был синтезирован из графита, а через два года его обнаружили и в природе.

Долгое время химики различали еще одну аллотропную модификацию углерода — *аморфный углерод*. Однако исследования его кристаллической структуры показали, что это тот же графит, только состоящий из более мелких и беспорядочно расположенных кристалликов. В зависимости от происхождения различают следующие сорта аморфного углерода:

Кокс — продукт сухой перегонки каменного угля. Он содержит до 97% чистого углерода и применяется в металлургии.

Сажа — продукт термического разложения углеводородов, и в первую очередь метана. Ее применяют для получения резины, черной краски, косметики.

Древесный уголь — пористое вещество, образуется в результате длительного нагревания древесины без доступа воздуха. Обладает замечательным свойством **адсорбции**, т. е. способностью поглощать своей поверхностью газообразные или растворенные вещества. Для усиления этого свойства древесный уголь активируют: очищают его поры горячим водяным паром. Активированный уголь используют в медицине (черные таблетки карболена), для изготовления противогазов, бытовых фильтров очистки воды, как адсорбент в производстве сахара и спирта.

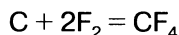
Химические свойства. Углерод — один из двух элементов (второй — водород) периодической системы, в атоме которого число валентных орбиталей и валентных электронов одинаково. Поэтому при образовании соединений у атомов углерода, как и у атомов водорода, не будет ни вакантных орбиталей, ни неподеленных электронных пар. По этой причине, а также из-за небольшого радиуса атомы углерода образуют между собой и атомами водорода прочные связи в длинных линейных, разветвленных или циклических молекулах. В таких цепях длина и энергия связей C—C составляют соответственно 0,154 нм и 346 кДж/моль, а длина и энергия связей C—H соответственно равны 0,109 нм и 441 кДж/моль.

Разные модификации углерода отличаются друг от друга и своей активностью. Наиболее энергично вступает в химические реакции аморфный углерод.

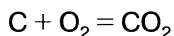
Углерод может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства.

Восстановительные свойства углерод проявляет в реакциях с простыми веществами, образованными неметаллами с большим по сравнению с ним значением электроотрицательности (галогенами, кислородом, серой, азотом), а также с оксидами металлов, водой и другими окислителями.

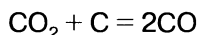
Аморфный углерод (но не алмаз) уже при комнатной температуре взаимодействует с фтором:



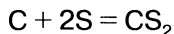
Углерод горит, образуя два оксида:



и далее



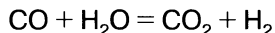
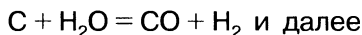
При высоких температурах углерод соединяется с серой, образуя сероуглерод:



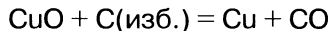
Под действием электрического разряда углерод соединяется даже с азотом, образуя дициан:



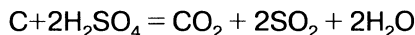
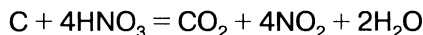
С водой раскаленный кокс вступает в хорошо известную вам реакцию конверсии:



На восстановительных свойствах углерода основано его применение в пирометаллургии:

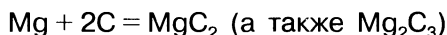
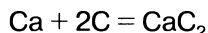


Углерод окисляют такие сильные окислители, как концентрированные азотная и серная кислоты:

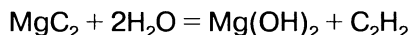
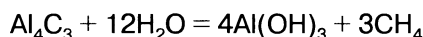


Окислительные свойства углерод проявляет в реакциях с металлами и водородом, а также с неметаллами, у которых значение электроотрицательности меньше, чем у углерода.

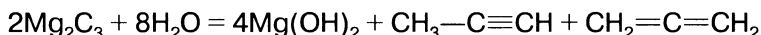
При нагревании с металлами углерод образует карбиды:



Карбиды подвергаются гидролизу, образуя при этом углеводороды:



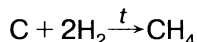
При гидролизе карбида магния состава Mg_2C_3 образуются два непредельных изомерных углеводорода — пропин и аллен:



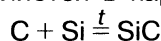
Наибольшее значение среди карбидов имеет карбид кальция, гидролизом которого получают, как вы знаете, ацетилен. Для этих целей карбид кальция получают не синтезом, а путем превращений:



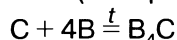
Углерод с трудом взаимодействует с водородом, образуя метан:



С кремнием углерод сплавляется в карборунд — карбид кремния:



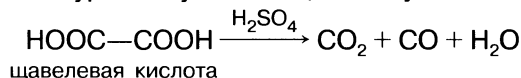
С бором углерод образует чрезвычайно твердые карбиды, которые используют в качестве абразивов (шлифовальных материалов):



ОКСИД УГЛЕРОДА(II)

Название этого соединения имеет ряд синонимов: угарный газ, окись углерода, монооксид углерода.

Получение. В промышленности угарный газ получают окислением углерода при недостатке кислорода или конверсией (см. выше). В лаборатории оксид углерода(II) получают действием концентрированной серной кислоты на муравьиную или щавелевую кислоту:



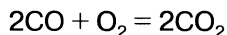
Свойства. Это газ без цвета, запаха и вкуса, плохо растворим в воде. Как следует из его тривиального названия, угарный газ очень ядовит, так как соединяется с гемоглобином крови и лишает его способности переносить кислород. Первая помощь при угаре — это свежий воздух.

В молекуле угарного газа оба элемента трехвалентны, т. е. связаны тройной связью, которая образовалась по двум разным механизмам — две связи по обменному и одна по донорно-акцепторному:

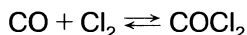


Так как атом углерода в этом оксиде имеет степень окисления только +2, угарный газ является сильным **восстановителем**.

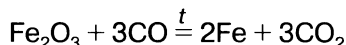
1. Горит:



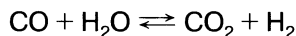
2. Взаимодействует с хлором, образуя отравляющее вещество фосген:



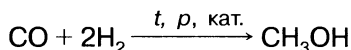
3. Восстанавливает металлы из их оксидов и потому применяется в пирометаллургии. Основой доменного процесса являются реакции, суммарное уравнение которых можно записать так:



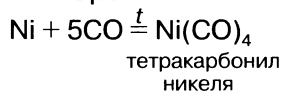
4. Восстанавливает водород из горячего водяного пара — хорошо нам известный процесс конверсии:



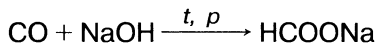
Вместе с тем оксид углерода(II) проявляет и **окислительные** свойства. Например, в органической химии из синтез-газа (двух объемов водорода и одного объема угарного газа) получают метанол:



К особым свойствам угарного газа следует отнести растворение его в *d*-металлах с образованием карбониллов:



В этой реакции углерод свою степень окисления не изменяет, так же как и в реакции получения формиата натрия:



Применение. Угарный газ используют как высококалорийное топливо, в органическом синтезе для получения спиртов, углеводородов, альдегидов, карбоновых кислот, в пирометаллургии для получения металлов из их оксидов и для получения карбониллов металлов.

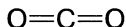
ОКСИД УГЛЕРОДА(IV)

Имеет много синонимических названий: углекислый газ, угольный ангидрид, диоксид углерода и даже химически неверное название «углекислота».

Получение. В промышленности получают обжигом известняка, горением кокса или углеводородного сырья. В лаборатории углекислый газ получают действием соляной кислоты на мрамор:



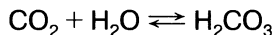
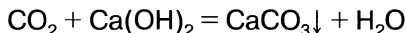
Свойства. Молекула углекислого газа образована двумя двойными полярными ковалентными связями:



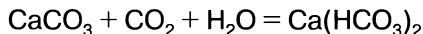
Из-за линейного строения, несмотря на полярность связей, молекула в целом неполярна, поэтому углекислый газ слабо растворим в воде (0,88 объема на один объем воды при 20 °C). При охлаждении под давлением углекислый газ превращается в «сухой лед» — твердую снегообразную массу, которую в промышленности прессуют и используют для охлаждения продуктов, прежде всего мороженого.

Углекислый газ при обычных условиях не имеет цвета, запаха и примерно в 1,5 раза тяжелее воздуха.

По свойствам это типичный кислотный оксид, а потому взаимодействует со щелочами, основными оксидами и водой:



Первая реакция, как вы знаете, является качественной реакцией на углекислый газ. Помутнение известковой воды, однако, исчезает при дальнейшем пропускании углекислого газа из-за превращения нерастворимого карбоната кальция в растворимый гидрокарбонат:



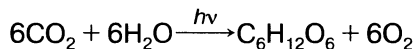
В роли **окислителя** углекислый газ выступает в реакции с раскаленным углем:



Углекислый газ не поддерживает дыхания и горения, и только магний продолжает гореть в его атмосфере:



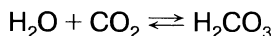
Окислительные свойства углекислый газ проявляет и в замечательной реакции, осуществляемой зелеными растениями, в результате которой аккумулируется солнечная энергия и непрерывно пополняются запасы атмосферного кислорода. Речь идет о реакции фотосинтеза:



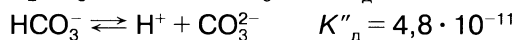
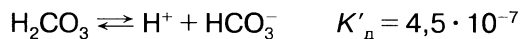
Применение. Углекислый газ применяют в производстве сахара (для очистки сока свеклы), соды, мочевины, оксикарбоновых кислот, газированных напитков, для тушения пожаров, в газовых лазерах. Твердый CO_2 — хладагент.

УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Получение. Растворение углекислого газа в воде — процесс скорее физический, нежели химический, так как только 1% растворенных молекул углекислого газа связывается с ней в молекулы угольной кислоты:



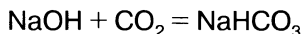
Свойства. Угольная кислота — это слабая, непрочная двухосновная кислота. Диссоциирует в две ступени:



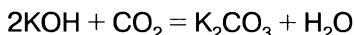
Она образует два ряда солей: средние — карбонаты и кислые — гидрокарбонаты.

Все гидрокарбонаты хорошо растворимы в воде, а из карбонатов — только соли аммония и щелочных металлов (но не Li_2CO_3).

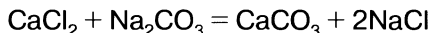
Гидрокарбонаты получают взаимодействием избытка углекислого газа со щелочью:



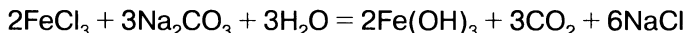
Аналогично получают и карбонаты, но при избытке щелочи:



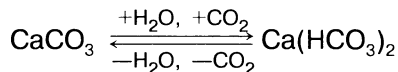
Некоторые карбонаты можно получить реакцией обмена между солями:



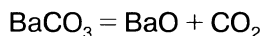
Однако если слить растворы карбонатов натрия или калия с растворами солей алюминия, хрома или железа, то образуется осадок, так как растворы этих солей усиливают взаимный гидролиз:

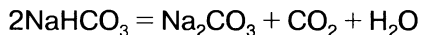


Карбонаты и гидрокарбонаты связаны взаимопревращениями, например:



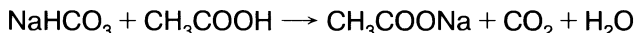
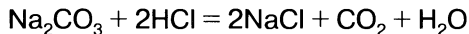
Первым общим свойством как средних, так и кислых солей угольной кислоты является их термическая неустойчивость — разложение при нагревании:



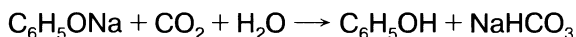
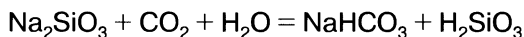
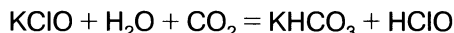


Последние две реакции применяют в хлебопечении.

Вторым общим свойством карбонатов и гидрокарбонатов является их взаимодействие с растворами кислот (*качественная реакция на эти соли*):



Любопытно отметить, что слабая угольная кислота в этих реакциях вытесняется более сильными кислотами. Тем не менее она сама может вытеснять еще более слабые кислоты из растворов их солей:



Карбонаты щелочных металлов хорошо гидролизуются по аниону, что и обуславливает щелочную реакцию среды их растворов.

Наиболее широкое практическое применение находят следующие соли угольной кислоты:

Карбонат кальция CaCO_3 образует такие минералы, как мел, мрамор, известняк. Самый известный из них — известняк, без которого не обходится ни одно строительство. Во-первых, он сам является прекрасным строительным материалом, во-вторых, это сырье для получения других материалов: цемента, гашеной и негашеной извести, стекла и т. п. Известковой щебенкой укрепляют дороги, а порошком понижают кислотность почв.

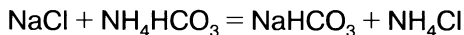
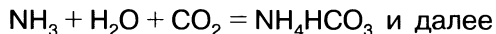
Природный мел представляет собой остатки раковин древних животных. Мел используют в производстве бумаги и резины, а также для побелки и как школьные мелки. Для производства зубных паст используют химический мел — мелкодисперсный порошок CaCO_3 , полученный взаимодействием углекислого газа и известковой воды.

Мрамор — это минерал скульпторов, архитекторов и облицовщиков.

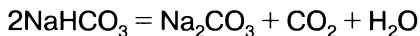
Карбонат магния MgCO_3 используют в производстве стекла, цемента, кирпича, а также в металлургии для перевода пустой породы в шлак.

Карбонат натрия Na_2CO_3 — это хорошо известная вам кальцинированная (техническая, стиральная) сода. Применяют в производстве стекла, бумаги, мыла, для устранения жесткости воды.

Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 также хорошо вам известная питьевая, или пищевая, сода. Питьевую соду получают способом Сольве: концентрированный раствор хлорида натрия насыщают аммиаком, а затем в него под давлением пропускают углекислый газ. В результате протекают следующие реакции:



Из-за небольшой растворимости (всего 9,6 г на 100 г воды при 20 °С) гидрокарбонат натрия выпадает в осадок, и его легко выделить из раствора. Если полученный гидрокарбонат прокалить, т. е. провести кальцинацию, то можно получить среднюю соль:



1. Щавелевую кислоту нагрели с концентрированной серной кислотой. Полученную в результате реакции смесь газов пропустили через раствор щелочи и получили при этом 250 г 5,5%-ного раствора соды. Определите объем образовавшегося в результате первой реакции оксида углерода(II).
2. При разложении 56,8 г смеси карбонатов кальция и магния выделилось 13,44 л углекислого газа (н. у.). Найдите массовые доли компонентов смеси.
3. Каковы объемные доли газов в смеси, образующейся при прокаливании 28,8 г углерода в присутствии 33,6 л кислорода (н.у.)?
4. При обжиге 2,5 т чистого известняка получили 1,45 т твердого остатка. Определите степень разложения известняка и объем выделившегося при этом углекислого газа (н.у.).
5. В результате конверсии смеси равных объемов водяного пара и метана объем смеси увеличился в 1,5 раза. Определите степень конверсии (в %).
6. Газ, полученный при сжигании 8,96 л смеси этана и пропана (н.у.), плотность которой по водороду равна 19,9, пропустили через раствор, содержащий 51,2 г едкого натра. Определите объемный состав исходной смеси и массы полученных солей.

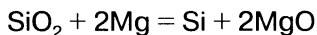
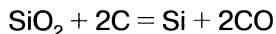
§ 40. Кремний и его соединения

КРЕМНИЙ

Нахождение в природе. Кремний в природе встречается только в виде соединений. Это второй после кислорода элемент литосферы: на его долю приходится 27,6% по массе. Он образует два типа природных соединений. Первый тип — это минералы, образованные оксидом кремния(IV) SiO_2 . К ним относят горный хрусталь, кварц, кремнезем. SiO_2 составляет основу таких полудрагоценных камней, как агат, аметист, яшма.

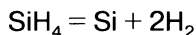
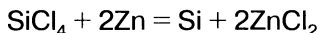
Второй тип природных соединений — это соли кремниевых кислот, природные силикаты. Если такие силикаты содержат алюминий, то их называют алюмосиликатами. К ним относят каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полевые шпаты $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, слюду $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Некоторые природные силикаты не содержат алюминий, например асбест $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Получение. Кремний получают, восстанавливая диоксид кремния углеродом или магнием при нагревании:



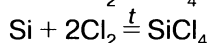
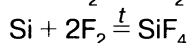
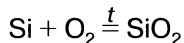
Таким способом получают кремний, который загрязнен побочными продуктами реакции — карбидами, в первую очередь SiC и MgC₂.

Очень чистый кремний для нужд полупроводниковой промышленности, где даже мельчайшие доли примесей резко ухудшают полупроводниковые свойства, получают, восстанавливая его цинком из хлорида кремния(IV) или термическим разложением силана:

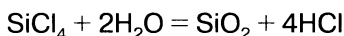


Свойства. Кремний образует две аллотропные модификации: алмазоподобную (кристаллический кремний) и графитоподобную (эта модификация при обычных условиях неустойчива). Раньше выделяли такую модификацию, как аморфный кремний, однако последние исследования показали, что это тот же алмазоподобный кремний, только состоящий из мелких и беспорядочно расположенных кристалликов и окрашенный примесями в буроватый цвет.

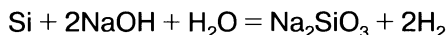
Так как кремний среди неметаллов имеет едва ли не самое низкое значение электроотрицательности, он будет проявлять сильные **восстановительные свойства** по отношению к большинству неметаллов, например кислороду и галогенам:



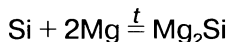
Галогениды кремния легко гидролизуются:



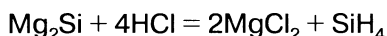
Кремний хорошо растворяется в щелочах:



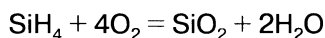
Окислительные свойства для кремния менее характерны, и он проявляет их в реакциях с металлами, образуя силициды:



С водородом кремний не соединяется, и силан — бесцветное газообразное вещество — получают косвенным путем:



Силан горит на воздухе:

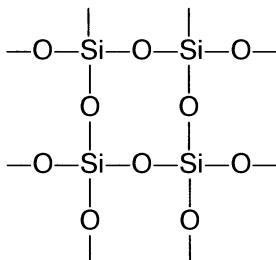


Применение. Технический кремний используют как легирующую добавку в производстве сталей и сплавов цветных металлов. Специально очищенный кремний применяют как полупроводник в электротехнике и электронике для изготовления солнечных батарей, диодов, триодов и т. д.

ОКСИД КРЕМНИЯ(IV)

Это наиболее известный оксид кремния. Менее известен оксид кремния(II), который существует только в газовой фазе при высоких температурах и в инертной среде.

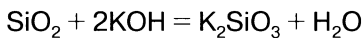
Свойства. Это твердое кристаллическое вещество полимерного строения, в котором каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода прочными связями:



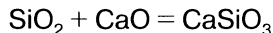
Этот полимер атомной структуры существует в нескольких формах, среди которых наиболее известны кристаллический и аморфный диоксиды кремния.

Это типичный кислотный оксид, который в воде не растворяется. Его гидроксиды — кремниевые кислоты — получают косвенным путем.

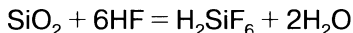
Оксид кремния(IV) при сплавлении взаимодействует со щелочами, образуя силикаты:



Диоксид кремния сплавляют с основными оксидами, при этом также образуются силикаты:

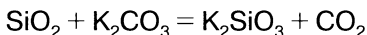


С кислотами он не взаимодействует; единственное исключение — плавиковая кислота, которую по этой реакции так и называли (она плавит стекло):



Окислительные свойства диоксид кремния проявляет в реакциях только с очень сильными восстановителями, которые восстанавливают его до свободного кремния (см. получение кремния).

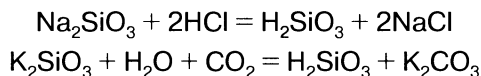
Диоксид кремния сплавляют с карбонатами щелочных металлов, при этом также образуются силикаты:



Применение. Монокристаллы диоксида кремния применяют в генераторах ультразвука, звуковоспроизводящей аппаратуре и т. п. Такие кристаллы выращивают в гидротермальных условиях из расплавов SiO_2 . Природный SiO_2 — сырье в производстве кремния, кварцевого стекла, компонент керамики, обычного стекла и цемента. Из расплавленного кварца изготавливают кварцевую химическую посуду, которая выдерживает высокую температуру и не трескается при резком охлаждении.

КРЕМНИЕВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Сказать, что существует только один гидроксид кремния, — значит погрешить против истины, так как оксиду кремния(IV) соответствует целый ряд кислот: H_2SiO_3 — метакремниевая, H_4SiO_4 — ортокремниевая, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — двуметакремниевая, $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$ — поликремниевые кислоты и т. д. Поэтому логичнее говорить о кремниевых кислотах с общей формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Эти нерастворимые кислоты можно получить косвенно — реакцией ионного обмена между растворимым силикатом и кислотой, даже такой слабой, как угольная:



Кремниевые кислоты разлагаются при нагревании, образуя дисперсный аморфный SiO_2 с удельной поверхностью около 50 м^2 на грамм — так называемая белая сажа, которую используют в качестве наполнителя при производстве резины и как адсорбент в хроматографии.

Кремниевая кислота образует соли — силикаты, из которых в воде растворимы только силикаты щелочных металлов. При растворении эти силикаты образуют коллоидные растворы, называемые жидким стеклом. Такие растворы используют для огнеупорной пропитки театральных декораций и в качестве столь знакомого вам силикатного клея. Растворы этих солей имеют ярко выраженную щелочную реакцию, так как хорошо гидролизуются по катиону.

Силикатная промышленность. Соединения кремния служат основой для производства керамики, стекла, цемента, фарфора, силикатного кирпича и др.

Стекло. Различают кварцевое, оконное, термостойкое, оптическое, тарное и другие виды стекла.

Кварцевое стекло, как известно, изготавливают переплавкой диоксида кремния. Оконное и тарное стекло варят в особых стекловаренных печах из смеси песка, известняка и соды. Состав его можно выразить формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Термостойкое стекло благодаря наличию в нем оксида бора B_2O_3 (около 12%) имеет очень малый коэффициент теплового расширения. Название следующего вида стекла — оптическое — говорит само за себя. Свинцовое оптическое стекло содержит около 50% PbO , баритовое — около 42% BaO и 3% PbO . Очень популярно хрустальное стекло, которое обладает большой лучепреломляемостью. Его получают сплавлением диоксида кремния с поташем и оксидом свинца(II).

При добавлении к стеклу некоторых оксидов металлов они окрашивают его в разные цвета: оксид хрома(III) — в зеленый цвет, оксид кобальта — в синий, оксид железа(III) — в коричневый. Незначительная добавка к стеклу коллоидного золота превращает его в рубиновое стекло.

Цемент. Получают спеканием глины и известняка в специальных вращающихся печах. Если смешать порошок цемента с водой, то образуется цементное тесто (раствор), которое постепенно затвердевает. При добавлении к цементу песка или щебня (в качестве наполнителя) получают бетон. Прочность бетона возрастает, если в него вводится железный каркас, — получается железобетон, из которого изготавливают панели для зданий, блоки перекрытий, фермы мостов и т. д.

Керамика. Для производства фарфора, фаянса и гончарных изделий готовят шихту из глинистых веществ, кварца и полевого шпата, которую с помощью воды переводят в пластическое состояние, формуют изделия, высушивают их и обжигают при высокой температуре. Фарфор обжигают дважды: при 900—1000 °С, затем при 1320—1350 °С.



1. Какую массу кремния можно получить, прокаливая 21 г оксида кремния(IV) с 32 г металлического кальция?
2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
 - а) $\text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} \rightarrow \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$
 - б) $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Si}$
3. Какую массу исходных веществ надо взять, чтобы сварить 1,2 т стекла следующего состава (масс.%): 73% SiO_2 , 17% Na_2O , 10% CaO ?
4. Найдите массу кремния и объем 25%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,27 г/мл), необходимых для получения 67,2 л водорода, если его выход составляет 75% от теоретически возможного.
5. Для получения тугоплавкого стекла смесь поташа и известняка прокалили с кремнеземом. Выделившийся при этом газ был поглощен 270 мл раствора баритовой воды. В результате выпало 9,85 г осадка. Определите объем газа, поглощенного баритовой водой, массовую долю и молярную концентрацию раствора гидроксида бария (плотность 1,1 г/мл).

§ 41. Химия s-элементов металлов

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Нахождение в природе. Среди щелочных металлов наиболее распространены натрий и калий, занимающие соответственно пятое (2,83%) и седьмое (2,59%) места по содержанию в земной коре. Массовая доля цезия значительно меньше и оценивается в $3,7 \cdot 10^{-4}\%$, не говоря уже о франции, общее содержание которого в природе составляет несколько десятков граммов!

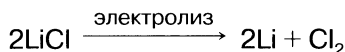
Ввиду высокой химической активности металлы IA группы в свободном состоянии в природе не встречаются.

Важнейшими минералами, содержащими щелочные металлы, помимо галита, сильвина, глауберовой соли и др., являются криолитионит $\text{Li}_3[\text{AlF}_6] \cdot \text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ и калиевый полевой шпат ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Рубидий и цезий, как правило, природные спутники калия и самостоятельных пород и минералов не образуют.

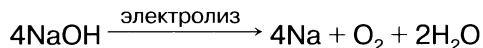
По сравнению с другими металлами катионы s-элементов являются бесспорными лидерами по содержанию в гидросфере. Так, массовая доля Na^+ равна 1,1%. Учитывая гигантские запасы морской и океанской воды на нашей планете, можно не беспокоиться, что человечество будет когда-либо испытывать недостаток в солях щелочных металлов.

К макроэлементам, входящим в состав живых организмов, относят калий и натрий, катионы которых содержатся в плазме крови и цитоплазме клеток.

Получение. Для получения щелочных металлов из их соединений необходимо провести процесс восстановления. В электрохимическом ряду напряжений щелочные металлы занимают самые первые позиции из-за очень низких значений окислительно-восстановительных потенциалов. Таким образом, более сильных химических восстановителей не существует. Заставить катионы щелочных металлов принять электрон можно только с помощью электрического тока. Как вы уже знаете, для получения щелочных металлов применим лишь метод электролиза расплавов их соединений, например хлоридов:



Поскольку температуры плавления хлоридов щелочных металлов достаточно высоки (600—650 °C), их снижают добавками хлоридов щелочно-земельных металлов или проводят электролиз расплавов гидроксидов, например:



Образующаяся вода при электролизе сразу испаряется, а для того, чтобы расплавленный металл не реагировал с хлором или кислородом, катодное и анодное пространства электролизера изолируют друг от друга.

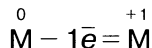
Физические свойства. Щелочные металлы, как и все металлы, имеют металлический вид связи и металлическую кристаллическую решетку, что обуславливает их высокую тепло- и электропроводность.

Щелочные металлы — серебристо-белые вещества с характерным блеском на свежесрезанной поверхности. Однако прямо на глазах блеск тускнеет, поверхность металла покрывается пленкой продуктов окисления кислородом, парами влаги и другими агрессивными по отношению к щелочным металлам компонентами воздуха. Образующаяся пленка достаточно рыхлая и не защищает металл от дальнейшего разрушения, поэтому щелочные металлы хранят под слоем вазелинового масла (смесь высших предельных углеводородов) или керосина.

Щелочные металлы имеют очень небольшую плотность: литий — 0,53 г/см³, натрий — 0,97 г/см³ и калий — 0,86 г/см³. Небольшой спортивный самолет, изготовленный из лития, весил бы всего около 80 кг. Натрий и калий легко режутся ножом.

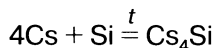
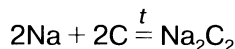
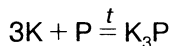
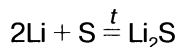
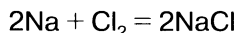
Все щелочные металлы легкоплавки, причем с увеличением порядкового номера элемента температура плавления металла понижается. Если калий плавится при температуре 63 °С, то цезий — уже при 28 °С.

Химические свойства щелочных металлов могут быть охарактеризованы одним словом — восстановительные. Во всех химических реакциях с их участием атомы металла отдают свой единственный валентный электрон, превращаясь в катион:

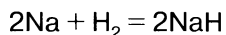


В качестве окислителей могут выступать простые вещества-неметаллы, оксиды, кислоты, соли, органические соединения.

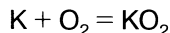
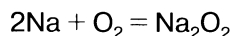
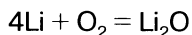
Щелочные металлы легко реагируют с галогенами, серой, фосфором, углеродом, кремнием и др., образуя бинарные соединения (галогениды, сульфиды, фосфиды, карбиды, силициды), например:



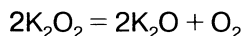
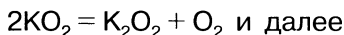
С водородом щелочные металлы при нагревании образуют гидриды состава ЭН, в которых водород проявляет степень окисления –1:



А вот в реакциях с кислородом каждый щелочной металл, как вы уже знаете, проявляет свою индивидуальность. Например, при горении на воздухе литий образует оксид, натрий — пероксид, а калий — надпероксид:

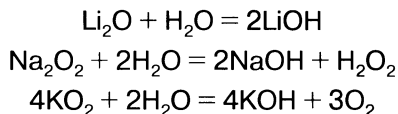


Конечно, наиболее интересное соединение в этом ряду — надпероксид калия. Это оранжево-желтые кристаллы, разлагающиеся при нагревании:



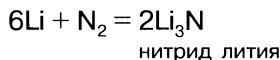
При рассмотрении метода молекулярных орбиталей для описания ковалентной химической связи мы говорили о существовании частиц, образование которых плохо укладывается в рамки метода валентных связей: He^+ , N_2^+ , O_2^- . Оказывается, надпероксид калия представляет собой ионное соединение, состоящее из катионов K^+ и аниона O_2^- . Этот анион благодаря наличию неспаренного электрона обладает свойствами радикала (анион-радикал).

Кислородные соединения щелочных металлов по-разному реагируют с водой:



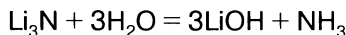
У каждого щелочного металла есть и свои неповторимые, единичные свойства.

Литий, несмотря на свою меньшую по сравнению с другими щелочными металлами активность, единственный из простых веществ медленно реагирует с азотом уже при комнатной температуре:



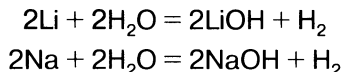
нитрид лития

При гидролизе нитрида лития образуется аммиак — сырье для производства азотных удобрений:

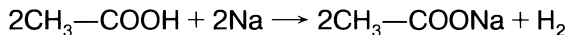


Различие в реакциях щелочных металлов с водой заключается только в скорости их протекания.

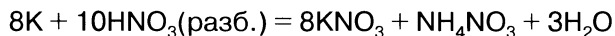
Литий взаимодействует с водой, удерживаясь на ее поверхности за счет меньшей плотности. Натрий реагирует настолько бурно, что за счет экзотермичности реакции плавится, превращается в каплю, бегающую по поверхности воды, а калий при соприкосновении с водой сразу возгорается:



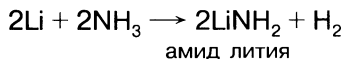
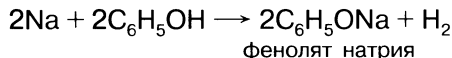
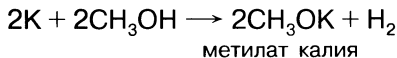
Щелочные металлы, как и все остальные, находящиеся в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, способны реагировать с кислотами с выделением водорода. Однако металл будет главным образом реагировать с водой, находящейся в растворе, а затем образующаяся щелочь будет нейтрализоваться кислотой. Значит, кислоту необходимо брать безводную, например уксусную:



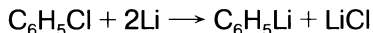
Если кислота обладает окислительными свойствами за счет аниона (например, азотная), то образуются продукты восстановления кислотообразующего элемента:



В соответствии с теорией кислот и оснований Бренстеда—Лоури (см. § 30) чем сильнее основание, тем с более слабой кислотой оно может взаимодействовать. Щелочные металлы настолько активны, что заставляют проявлять кислотные свойства такие соединения, как спирты, фенолы и аммиак:



Из курса органической химии вам хорошо известна реакция Вюрца, представляющая собой взаимодействие натрия с галогеналканами (см. § 26). Щелочные металлы могут взаимодействовать и с галогенопроизводными аренов. Например, при полимеризации диенов и стирола в синтезе фторолефинов применяют фениллитий, получаемый в результате реакции



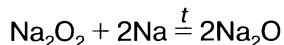
Применение. Натрий и калий применяют для получения их пероксидов и амидов, сплав этих металлов — в качестве теплоносителя в ядерных реакторах. В металлургической промышленности эти металлы используют как добавку к сплавам с целью улучшения их свойств. Натрий используют для получения гидрида, как восстановитель в производстве титана, циркония и тантала. Широко применяют натрий как инициатор реакций радикальной полимеризации. Им также наполняют натриевые газоразрядные лампы.

СОЕДИНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Оксиды. Это твердые белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, причем этот процесс сопровождается химическим взаимодействием, в результате которого образуются щелочи.

Это типичные основные оксиды: кроме реакции с водой, они вступают в реакции с кислотными оксидами и кислотами, образуя в зависимости от основности кислоты различные соли.

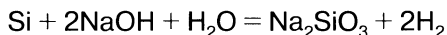
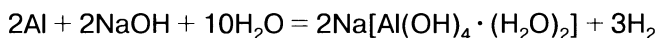
Все оксиды щелочных металлов, кроме оксида лития, получают косвенно, например:



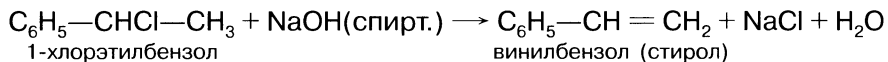
Гидроксиды. Твердые белые кристаллические вещества ионного строения, хорошо растворимые в воде. Процесс растворения сопровождается выделением достаточного количества теплоты, а получившиеся растворы являются одними из самых сильных оснований. Основные свойства (а соответственно и степень электролитической диссоциации) и растворимость увеличиваются от LiOH к CsOH.

В лаборатории они могут быть получены взаимодействием щелочных металлов или их оксидов с водой. В промышленности щелочи получают электролизом растворов хлоридов соответствующих металлов.

Гидроксиды щелочных металлов издавна называют едкими щелочами, так как они способны разъедать ткани, бумагу и кожу. Будучи щелочами, они проявляют все свойства, типичные для этого класса соединений: взаимодействуют с кислотами, кислотными оксидами, амфотерными оксидами и гидроксидами, солями. Характерным свойством является взаимодействие щелочей с простыми веществами, как с металлами, так и с неметаллами:



Спиртовые растворы щелочей используют в органическом синтезе для проведения реакций дегидрогалогенирования:



1-хлорэтилбензол

винилбензол (стирол)

Применение. Гидроксид натрия применяют для очистки нефти и масел, в производстве бумаги, искусственных волокон, синтетических моющих средств. Гидроксид калия используют для получения жидкого мыла и в качестве электролита в щелочных аккумуляторах.

Соли. Это твердые кристаллические вещества ионного строения. Почти все соли натрия и калия растворимы в воде. Наибольшее значение имеют карбонаты, сульфаты и хлориды.

Карбонат калия K_2CO_3 . Техническое название «поташ». Используют в производстве жидкого мыла, тугоплавкого стекла и в качестве калийного удобрения.

Сульфат натрия Na_2SO_4 образует кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, известный под названием «глауберова соль». Применяют для получения соды, стекла и как слабительное средство.

Хлорид натрия NaCl , или поваренная соль, — важнейшее соединение не только натрия, но и хлора, о чем говорилось выше.

Хлорид калия KCl и сульфат калия K_2SO_4 — ценные калийные удобрения.

Нитрат калия KNO_3 — замечательное сложное удобрение (содержит два питательных элемента). Применяют также для производства черного пороха и фейерверков.

Окраска пламени. Соли щелочных металлов, как и сами металлы, окрашивают бесцветное пламя в характерные цвета: натрий — в желтый, калий — в фиолетовый.

БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Нахождение в природе. Содержание в земной коре элементов IIA группы колеблется в широких пределах. Бесспорное лидерство принадлежит кальцию (3,63%) и магнию (2,09%), занимающим соответ-

венно 5-е и 8-е места среди всех элементов. К известным вам природным соединениям элементов IIA группы добавим берилл $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, а также карбонатные породы стронцианит SrCO_3 и витерит BaCO_3 .

В биосфере кальций входит в число десяти макроэлементов и содержится главным образом в скелетных тканях живых организмов. Кроме того, он играет существенную роль в регуляции работы сердца, процессе свертывания крови. Магний входит в состав одного из важнейших веществ растительного мира — хлорофилла. В жизнедеятельности человеческого организма роль ионов магния заключается в стимуляции обмена веществ, регуляции мышечных сокращений, в том числе сердечной мышцы.

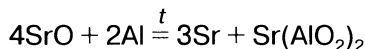
В гидросфере же массовая доля магния и стронция больше, чем кальция. Благодаря растворимости многих своих соединений катионы кальция и магния содержатся во всех без исключения природных водах, обуславливая их жесткость.

Радий — радиоактивный элемент, его содержание в земной коре оценивают всего в $10^{-10}\%$.

Получение. Для получения щелочно-земельных металлов используют главным образом электролиз расплавов их хлоридов, например:



Однако значительное место занимает алюминотермия, поскольку электролиз не дает удовлетворительного выхода стронция и бария:



Магний можно получать уже углетермическим способом, хотя в промышленности доминирует все-таки электрометаллургический.

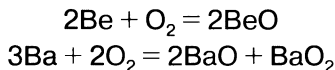
Физические свойства. Простые вещества, образованные элементами IIA группы, представляют собой серебристо-белые металлы, значительно более твердые, чем щелочные. Все они относятся к группе легких металлов, однако их плотность больше плотности воды.

Подчиняясь общим закономерностям, химическая активность элементов IIA группы увеличивается от бериллия к радию. На воздухе поверхность бериллия и магния покрывается прочной оксидной пленкой, предохраняющей их от дальнейшей коррозии. Щелочно-земельные металлы, подобно щелочным, под действием кислорода и влаги воздуха быстро разрушаются, поэтому их также хранят под слоем керосина или в запаянных ампулах.

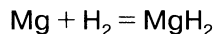
Химические свойства щелочно-земельных металлов во многом напоминают свойства щелочных, а магний и бериллий имеют некоторые характерные особенности. Но в любых реакциях s-элементы IIA группы являются только **восстановителями**, проявляя в соединениях единственно возможную степень окисления +2.

1. Бериллий, магний и щелочно-земельные металлы горят на воздухе. Бериллий для этого необходимо превратить в порошок для увеличения площади поверхности. Магний горит уже не только в порошке, но и в виде тонкой ленты или проволоки, излучая при этом ослепитель-

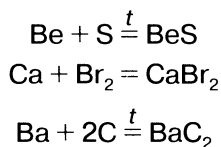
но яркий свет. При горении эти металлы образуют оксиды, а наиболее активный барий — смесь оксида и пероксида:



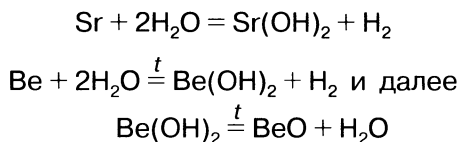
Гидриды щелочно-земельных металлов и магния можно получить нагреванием металла в атмосфере водорода, гидрид бериллия неизвестен:



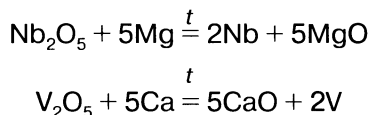
Взаимодействие с более электроотрицательными, чем водород, неметаллами протекает легко и приводит к образованию бинарных соединений:



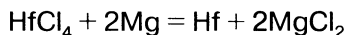
2. При комнатной температуре с водой реагируют кальций, стронций и барий; магний и бериллий — только при нагревании:



3. Металлы IIA группы способны вытеснять менее активные металлы из их оксидов. На этом свойстве основан один из пирометаллургических способов получения металлов — металлотермия. Из элементов IIA группы в качестве восстановителей чаще всего используют магний и кальций. Магнийтермическим способом получают, например, ниобий, тантал, молибден; кальцийтермией — почти все редкоземельные металлы, хром, цирконий, ванадий и др.:



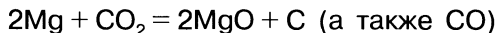
Восстанавливать металлы магнием и кальцием можно не только из оксидов, но и из расплавов солей:



Водные растворы для этого не используют, поскольку в данном случае кальций реагирует не с катионом соли, а с водой.

4. Магний восстанавливает из оксидов как металлы, так и неметаллы. Вы уже знаете, что таким способом из оксида кремния(IV) в промышленности получают кремний, а горящий магний невозможно поту-

шить не только водой, но и углекислым газом, с которыми он реагирует:

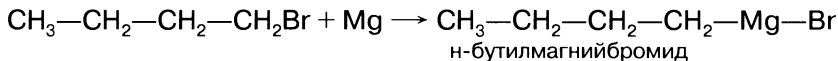


5. Бериллий и магний активно реагируют с разбавленными кислотами, образуя соответствующие соли:

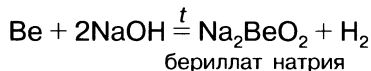
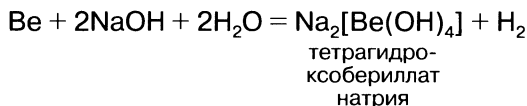


Взаимодействие щелочно-земельных металлов с разбавленными кислотами сопровождается параллельной реакцией с водой.

6. В органическом синтезе широко используют магниорганические соединения, называемые реактивами Гриньяра (см. § 26). Как вы знаете, их получают взаимодействием магниевой стружки с галогеналканами в среде безводного (абсолютного) диэтилового эфира:



7. Особенность бериллия заключается в том, что из-за небольшого радиуса атома его металлические свойства выражены слабее, чем у остальных элементов IIA группы. Подобно алюминию, он не только образует амфотерные оксид и гидроксид, но и сам реагирует со щелочами в концентрированных растворах или при сплавлении:

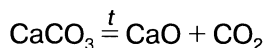


Применение. Большое количество бериллия используют для получения сплава с медью, называемого бериллиевой бронзой. По твердости и прочности он превосходит все остальные цветные сплавы и в то же время прекрасно поддается механической обработке.

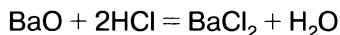
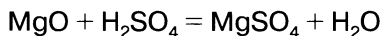
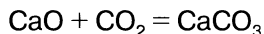
Магний также применяют главным образом в производстве сплавов различного назначения, в основном для авиационной и космической техники. Большое количество производимого магния потребляет металлургия для процессов магниитермии. Кальций также применяют в основном для получения металлов кальцийтермическим способом.

СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IIA ГРУППЫ

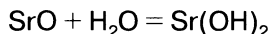
Оксиды. Все оксиды элементов IIA группы проявляют ярко выраженные основные свойства, кроме амфотерного оксида бериллия. Это белые кристаллические тугоплавкие вещества, их получают главным образом термическим разложением карбонатов металлов:



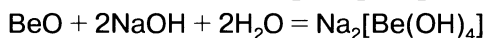
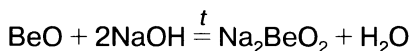
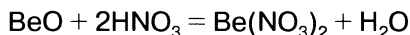
Оксиды щелочных металлов и магния взаимодействуют с кислотными оксидами и кислотами с образованием солей:



При комнатной температуре с водой реагируют только оксиды щелочно-земельных металлов, образуя соответствующие щелочи:

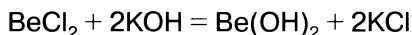
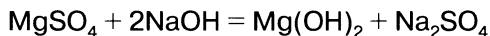


Амфотерность гидроксида бериллия выражается в его способности реагировать как с кислотами, так и со щелочами при сплавлении или в растворе:



Применение. Оксид магния используют в производстве огнеупорных строительных материалов, оксид бериллия — в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах, оксид кальция (негашеная известь) — в качестве флюса при получении чугуна и в производстве строительных материалов.

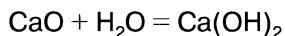
Гидроксиды. Поскольку оксиды бериллия и магния в холодной воде нерастворимы, их гидроксиды получают добавлением щелочи к растворам солей:



В последнем случае следует избегать избытка щелочи, поскольку амфотерный гидроксид бериллия легко образует комплексные бериллаты:

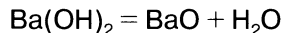


Гидроксиды щелочно-земельных металлов получают взаимодействием оксидов с водой — гашением. Отсюда и произошло техническое название самого известного из таких гидроксидов — гашеная известь:

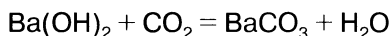
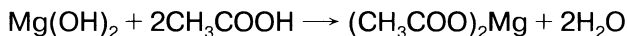


Следует отметить, что гашение извести сильно экзотермический процесс. Как вы знаете, водные растворы гидроксида кальция (он малорастворим в воде) и гидроксида бария называют соответственно известковой и баритовой водой.

Для всех гидроксидов элементов IIA группы характерен обратный процесс — термическое разложение, например:



Другое общее свойство гидроксидов — взаимодействие с кислотами и кислотными оксидами:



Применение. Наиболее широко применяют гидроксид кальция. Это один из важнейших вяжущих материалов в строительстве, компонент шихты в производстве стекла, умягчитель воды. Гидроксид магния наряду с гашеной известью используется для очистки сахарных растворов, а также входит в состав зубных паст.

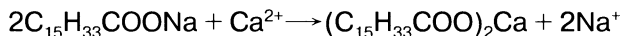
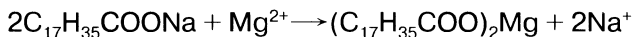
Соли. Со многими солями кальция и магния вы уже знакомились в предыдущих параграфах. Кратко остановимся на свойствах и применении некоторых менее известных соединений.

Ортосиликат бериллия Be_2SiO_4 получают кристаллизацией расплава оксидов бериллия и кремния:



Эту нерастворимую в воде соль используют в качестве искусственного поделочного ювелирного камня и как люминофор.

Стеарат магния $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Mg}$, *пальмитат магния* $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Mg}$, *олеат магния* $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2\text{Mg}$. Мы привыкли называть мылами соли щелочных металлов и высших карбоновых кислот. В жесткой воде происходят обменные реакции, приводящие к образованию малорастворимых солей кальция и магния:



Оказывается, подобные соли щелочно-земельных металлов и магния также называют мылами, только металлическими. Из-за их нерастворимости в воде эти мыла применяют в качестве смазочных материалов, загустителей, компонентов косметических препаратов.

Пропионат кальция $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ca}$ используют в пищевой промышленности в качестве добавки, препятствующей образованию плесени. Его добавляют в хлебобулочные изделия, сыры, табак, консервированные овощи и фрукты.

Перхлорат бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ используют как компонент пиротехнических средств. Во-первых, он является очень сильным окислителем (как и все перхлораты), а во-вторых, все соли бария окрашивают пламя в зеленый цвет.

Сульфид стронция SrS . Сульфиды щелочно-земельных металлов, в том числе стронция, используют в качестве люминофоров, т. е. веществ, светящихся под действием электромагнитного излучения. Сульфид стронция применяют также для удаления волосяного покрова со шкур в кожевенном производстве.

Окраска пламени. Подобно катионам щелочных металлов, щелочно-земельные окрашивают пламя в характерные цвета: кальций — в кирпично-красный, барий — в зеленый, стронций — в карминно-красный.



1. При электролизе раствора хлорида натрия было получено 120 кг 30%-ного раствора едкого натра. Какой объем водорода при этом выделился? Сколько времени продолжался электролиз, если сила тока составляла 12 кА?
2. Какую массу гидрида кальция, содержащего 8% примесей, необходимо взять для получения 224 м³ водорода (н.у.), если его выход составляет 82% от теоретически возможного?
3. Какую массу должен иметь образец нитрата калия, чтобы в нем было столько же атомов кислорода, сколько их содержится в образце сульфата натрия массой 21,3 г?
4. При растворении 20 г сплава цинка с алюминием в растворе гидроксида натрия было получено 19,04 л водорода (н.у.). Найдите массовые доли компонентов в сплаве.
5. Закончите уравнения следующих реакций:
 - а) $K_2O_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
 - б) $K_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
 - в) $KBr + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + \dots$
 - г) $KI + H_2SO_4 \rightarrow H_2S + \dots$
 - д) $KClO_3 + KNO_2 \rightarrow$
 - е) $Na_2O_2 + NaI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + \dots$
6. В 230 мл 5%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,05 г/мл) растворили 69 г натрия. Найдите массовую долю щелочи в полученном растворе.

§ 42. Алюминий и его соединения

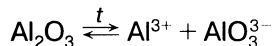
АЛЮМИНИЙ

Нахождение в природе. По распространенности в природе алюминий занимает третье место после кислорода и кремния, на его долю приходится 8,13% литосферы. Вместе с кремнием он образует такие известные вам породы и минералы, как алюмосиликаты, слюда, глина (нефелин и другие разновидности). Особое место среди минералов занимает криолит $Na_3[AlF_6]$, без которого, как вы знаете, алюминий вряд ли стал бы вторым по значению металлом XX в. после железа.

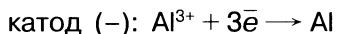
Целая группа природных веществ в качестве главного компонента содержит оксид алюминия: это бокситы — основное сырье для производства алюминия, корунд — одно из самых твердых природных веществ и, конечно, драгоценные камни (разновидности корунда) — рубин, сапфир, лейкосапфир и др.

Получение. Промышленное получение алюминия подробно описано в § 24. Для того чтобы иметь более точное представление об электролизе раствора оксида алюминия в расплаве криолита, необходимо уточнить схему электролитической диссоциации Al_2O_3 . Вы знаете, что гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами и его кислотную форму можно представить в виде H_3AlO_3 . Этой кислоте формаль-

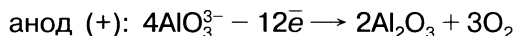
но соответствует анион AlO_3^{3-} . Формулу алюминиевой соли данной кислоты можно записать так: AlAlO_3 . Так ведь это же и есть оксид алюминия! В расплаве криолита он и диссоциирует, подобно солям, на катион металла и анион кислотного остатка:



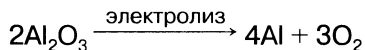
Катодное восстановление катиона алюминия очевидно:



На графитовом аноде окисляется анион AlO_3^{3-} :



При суммировании левых и правых частей электродных процессов получается молекулярное уравнение электролиза, не отражающее сути окислительно-восстановительных реакций, протекающих в электролизере:



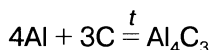
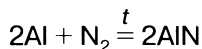
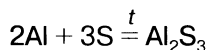
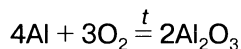
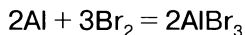
Физические свойства. Алюминий представляет собой серебристо-белый металл, достаточно легкий (плотность $2,7 \text{ г/см}^3$) и относительно легкоплавкий (на бытовой газовой плите с температурой пламени около 850°C алюминиевый чайник расплавится, так как температура плавления алюминия 660°C). На воздухе поверхность металла покрывается тонкой, но очень прочной оксидной пленкой, предохраняющей его от дальнейшего окисления.

Алюминий очень пластичен — его можно прокатывать в пленку (фольгу) толщиной менее $0,01 \text{ мм}$. По электро- и теплопроводности он уступает лишь некоторым благородным металлам (серебро, золото) и меди. По сравнению с перечисленными металлами алюминий самый дешевый. Казалось бы, вот замечательный материал для изготовления линий высоковольтных электропередач! Но из-за мягкости и пластичности алюминия уже через год под собственной тяжестью провода провисли бы до земли. Поэтому в технике, в тех областях, где наряду с легкостью и высокой электропроводностью требуется прочность конструкции, используют не чистый алюминий, а его сплавы (например, с магнием — дюралюминий или с кремнием — силумин).

Химические свойства. Алюминий очень активный металл. В некоторых случаях от протекания термодинамически возможных при нормальных условиях реакций (например, с водой) его спасает оксидная пленка. Как следствие ярко выраженного металлического начала, в химических реакциях алюминий проявляет **восстановительные свойства** и во всех своих соединениях проявляет единственно возможную степень окисления $+3$.

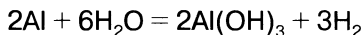
1. Порошкообразный алюминий легко взаимодействует с неметаллами. С галогенами реакция протекает бурно при комнатной температуре (для взаимодействия с иодом требуется катализатор — небольшое количество воды), для начала реакции с другими неметаллами необхо-

димо нагревание, зато дальнейшее взаимодействие сопровождается выделением значительного количества теплоты:

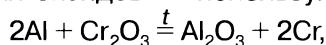


С водородом алюминий непосредственно не взаимодействует.

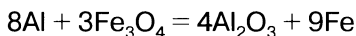
2. Очищенный от оксидной пленки алюминий способен взаимодействовать с водой. От защитной пленки можно избавиться механически, очистив поверхность наждачной бумагой, или химически, погрузив алюминий на несколько минут в раствор кислоты, щелочи или в жидкую ртуть. В результате реакции с водой образуются гидроксид алюминия и водород:



3. Одно из важнейших химических свойств алюминия — способность вытеснять металлы из их оксидов — используют в металлургии:

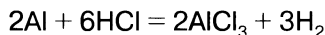


а также для получения высоких температур, например при сгорании смеси оксида железа(II, III) (термитной смеси):

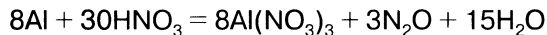


Выделяющейся в последней реакции теплоты достаточно для расплавления получающегося железа, поэтому этот процесс используют для сварки или, напротив, резки металлических изделий.

4. Как активный металл алюминий реагирует с растворами кислот с выделением водорода:



Однако концентрированными азотной и серной кислотами алюминий при комнатной температуре пассивируется, а с разбавленной азотной реагирует с выделением оксида азота(I), азота и даже нитрата аммония:



5. При нагревании с концентрированными растворами щелочей алюминий образует комплексные соли (алюминаты), при этом выделяется водород. (Уравнение этой реакции мы уже неоднократно приводили в данном учебнике, напишите его самостоятельно.)

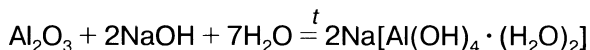
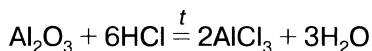
Применение. Большая часть получаемого алюминия (кстати, по объему производства он занимает второе место в мире после выплавки

чугуна и стали) идет на изготовление сплавов. Они легки, относительно прочны, электропроводны, коррозионно-устойчивы, поэтому находят широкое применение в различных областях техники и в быту. Алюминий используют для получения металлов методом алюминотермии, для изготовления фольги. Он входит в состав различных пиротехнических смесей.

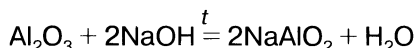
СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Оксид алюминия. Это белое кристаллическое вещество с очень высокой температурой плавления (2050 °С). Однако, помимо кристаллических модификаций оксида алюминия, существует и аморфная форма, называемая алюмогелем. Кристаллические формы Al_2O_3 получают переработкой природных соединений, содержащих оксид алюминия, а алюмогель — разложением гидроксида алюминия.

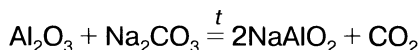
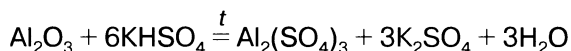
Вам хорошо известно, что оксид алюминия — типичный представитель амфотерных оксидов. Но, оказывается, не все так просто. Кристаллические формы Al_2O_3 химически пассивны: не растворяются не только в воде, но и в разбавленных кислотах и щелочах. Для того чтобы «пробудить» в оксиде алюминия его амфотерные свойства, необходимо использовать горячие концентрированные растворы кислот или щелочей:



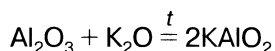
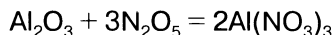
При сплавлении оксида алюминия со щелочами образуется уже не комплексный тетрагидроксодиакваалюминат натрия, а безводный метаалюминат натрия:



Удивительным является тот факт, что в соответствующие соли оксид алюминия можно перевести не только с помощью сильных кислот или щелочей, но и с помощью солей, кислотные или основные свойства которых выражены в гораздо меньшей степени:



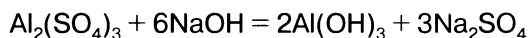
Амфотерность оксида алюминия проявляется также в том, что он способен реагировать с кислотными и основными оксидами с образованием соответствующих солей:



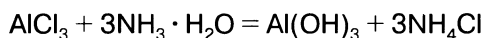
Применение. Почти 100 млн т оксида алюминия в год использует мировая металлургия для производства алюминия. Безводный кристаллический оксид алюминия, подобно силикагелю, обладает большой площадью поверхности за счет пористой структуры и широко применяется в хроматографии для очистки и разделения веществ. Искусственные корунды — прекрасные шлифовальные материалы.

На циферблате или задней крышке многих механических часов указано число камней, использованных при их сборке. Это искусственные рубины, которые в часовом механизме служат опорой для осей шестеренок. У рубиновых камешков очень мал коэффициент трения (не создается сопротивление вращению) и уникальная стойкость к истиранию. В механизме часов их хорошо видно невооруженным глазом: они, как и природные, имеют красную окраску.

Гидроксид алюминия представляет собой вещество белого цвета, нерастворимое в воде. Его кристаллические формы входят в состав природных бокситов. Аморфный гидроксид алюминия получают обменной реакцией между растворимой солью алюминия и щелочью:



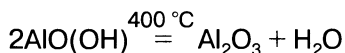
Вы хорошо знаете, что в этой реакции необходимо избегать избытка щелочи и добавлять раствор щелочи к раствору соли, а не наоборот, поскольку $\text{Al}(\text{OH})_3$ амфотерен. Но подобными мерами предосторожности можно пренебречь, если использовать в качестве осадителя водный раствор аммиака, так как катион алюминия не образует комплексных аммиаков:



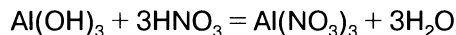
Гидроксид алюминия термически неустойчив. При незначительном нагревании он сначала теряет одну молекулу воды, превращаясь в метагидроксид алюминия, затем дегидратируется в оксид алюминия:



и далее

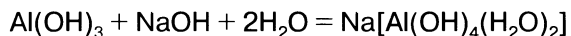


Подобно оксиду, гидроксид алюминия проявляет амфотерные свойства. Как основание он легко растворяется в разбавленных и концентрированных кислотах, образуя соли:



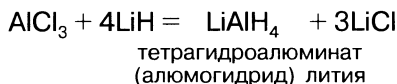
Формулы гидроксида и метагидроксида алюминия можно записать в кислотной форме: H_3AlO_3 и HAlO_2 . И эти кислоты даже имеют свои названия: ортоалюминиевая и метаалюминиевая.

Гидроксид алюминия значительно легче оксида взаимодействует с растворами щелочей:

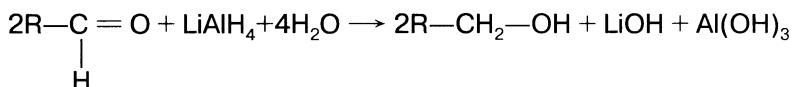


Применение. Гидроксид алюминия применяют для производства алюмогеля. За счет большой площади поверхности гидроксид алюминия обладает свойством поглощать различные вещества, поэтому его применяют для очистки воды и в медицине как обволакивающее и адсорбирующее вещество.

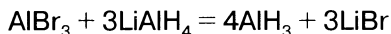
Гидриды алюминия. С водородом алюминий не взаимодействует, но гидрид состава AlH_3 существует. Полагают, что это вещество имеет полимерное строение, разлагается при нагревании и гидролизуется с выделением водорода. Однако химикам более знакомы гидриды состава MAiH_4 , где М — это К, Na или Li. Это тетрагидроалюминаты щелочных металлов, которые можно получить взаимодействием галогенида алюминия с гидридом щелочного металла, например:



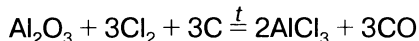
Алюмогидриды являются очень сильными восстановителями. Их широко применяют в тонком органическом синтезе, например, для восстановления карбонильной группы в гидроксильную. Схематично уравнение реакции можно записать следующим образом:



С помощью алюмогидридов можно получать гидриды металлов, например того же алюминия:



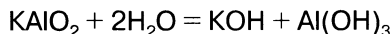
Соли алюминия. Галогениды алюминия — белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, гидролизуются по катиону. Бромид и иодид получают синтезом из простых веществ, хлорид алюминия — действием хлора на бокситы в присутствии восстановителя, например кокса:



Наибольшее значение имеет хлорид алюминия, используемый в качестве катализатора в органическом синтезе.

Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ получают обработкой бокситов серной кислотой. Эту соль используют для протравливания тканей перед окрашиванием, осветления и обесцвечивания воды. Если к раствору сульфата алюминия добавить сульфат калия, то при упаривании образуются кристаллы двойной соли: калий-алюминий сульфата $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Как вы уже знаете, подобные соли называют квасцами.

Соли алюминиевых кислот — алюминаты. Многие из них устойчивы в твердом состоянии; в растворах же они устойчивы только в щелочной среде, так как в нейтральной гидролизуются до гидроксида алюминия:

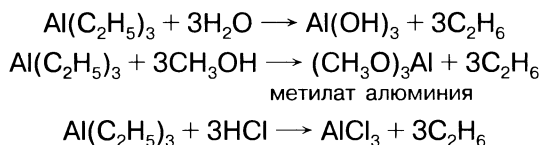


К природным алюминатам относятся благородная шпинель $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ (она украшает историческую реликвию — корону российских императоров) и драгоценный хризоберилл $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$.

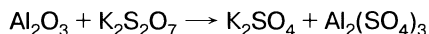
Органические соединения алюминия. К органическим соединениям алюминия относят вещества, содержащие связь Al—C . Вы знаете, что открытие К. Циглером и Д. Натта знаменитых катализаторов совершило революцию в химии полимеров: появилась возможность получать макромолекулы стереорегулярного строения. Одним из компонентов катализаторов Циглера—Натта является триэтилалюминий $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, который получают взаимодействием алюминия с этиленом в присутствии водорода:



Органические соединения алюминия неустойчивы, химически очень активны, бурно реагируют с водой, спиртами, кислотами и т. д., например:



1. Напишите уравнение электролитической диссоциации криолита в расплаве. Попробуйте объяснить, почему при получении алюминия на катоде не разряжаются продукты диссоциации криолита.
2. Получение алюминия проводят при огромной силе тока — до 200 000 А. Сколько времени при такой силе тока потребуется проводить электролиз для получения 100 кг алюминия?
3. Очищенную от оксидной пленки алюминиевую пластинку погрузили в раствор медного купороса. По окончании реакции ее масса увеличилась на 2,76 г. Какая масса меди выделилась на пластинке?
4. Навеску сплава алюминия с магнием и цинком массой 2,00 г обработали избытком концентрированного раствора щелочи. При этом осталось 0,2 г нерастворившегося остатка. Тот же сплав массой 3,5 г растворили в разбавленной серной кислоте. Выделилось 4,13 л газа (н. у.). Определите массовые доли компонентов в сплаве.
5. При взаимодействии 1,35 г алюминия с избытком оксида железа(III) выделилось 80 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект реакции.
6. Оксид алюминия можно перевести в растворимое состояние сплавлением с пиросульфатом калия в соответствии со схемой



Является ли данная реакция окислительно-восстановительной? Подберите коэффициенты для данной реакции.

7. Глинозем массой 10,0 г сплавляли с избытком пиросульфата калия. Полученный расплав обрабатывали водой, отфильтровали, к фильтрату добавили избыток раствора фосфата калия. Масса полученного осадка составила 16,75 г. Определите массовую долю оксида алюминия в глиноземе.

8. В качестве так называемых молекулярных сит используют природные и синтетические цеолиты. Эта разновидность алюмосиликатов содержит в кристаллической структуре полости и каналы, способные пропускать внутрь молекулы и ионы строго определенного размера. Поэтому цеолиты используют для разделения смесей веществ на основании различия в размерах их молекул. Выведите простейшую формулу одного из цеолитов — шабазита, содержащего 7,905% кальция, 22,130% кремния, 10,670% алюминия, 37,945% кислорода, 21,340% воды.

§ 43. Химия *d*-элементов на примере железа

ЖЕЛЕЗО

Нахождение в природе. Это самый распространенный из всех *d*-элементов металл в земной коре (четвертое место среди всех элементов): на его долю приходится 4,65% литосферы. В свободном состоянии железо обнаружено только в метеоритах. Известно около 300 минералов, содержащих этот металл. Основными минералами являются магнитный железняк (магнетит) Fe_3O_4 , красный железняк (гематит) Fe_2O_3 , бурый железняк (лимонит) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сидерит FeCO_3 и пирит (железный, или серный, колчедан) FeS_2 .

Установлено, что огромное количество железа располагается в глубинных слоях земли и ядро нашей планеты, имеющие радиус около 3000 км, представляет собой сплав железа с никелем.

В биосфере железо — важнейший биоэлемент. Как вы знаете, оно входит в состав гемоглобина крови, при недостатке железа листья растений теряют окраску (хлороз).

Строение атома. В природе железо представлено четырьмя стабильными изотопами с массовыми числами 54, 56, 57 и 58, причем на долю ^{56}Fe приходится 91,6%.

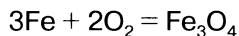
Электронная конфигурация железа $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Анализируя эту формулу, можно прийти к выводу, что наиболее устойчивые конфигурации ионов $3d^5 4s^0$ и $3d^0 4s^0$ соответствуют степеням окисления +3 и +8. Однако чаще всего встречаются соединения железа со степенями окисления +2 и +3, реже +6.

Физические свойства. Чистое железо — серебристо-белый металл с плотностью 7,9 г/см³, температура плавления 1537 °С. Высокой тепло- и электропроводностью железо не отличается (в шесть раз меньше, чем у меди), зато обладает высокой пластичностью, легко намагничивается и размагничивается.

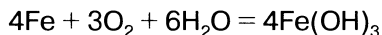
Получение железа, а точнее, его важнейших сплавов чугуна и стали мы подробно рассматривали в § 26. Отметим только, что высокая стоимость сырья для производства восстановителя — коксующихся углей — вынуждает искать новые пути получения железа. В промышленности с недавнего времени используют прямое восстановление железной руды продуктами конверсии природного газа. При этом требуется сложная предварительная подготовка руды, заключающаяся в формовании ее в виде прочных округлых камешков — окатышей. В результате их восстановления при температуре около 1100 °С образуется так называемое губчатое железо, переплавкой которого в электропечах, минуя стадию получения чугуна, производят сталь.

Химические свойства. Железо довольно активный металл. Восстановительные свойства оно проявляет по отношению к неметаллам, кислотам, катионам менее активных металлов.

1. В кислороде раскаленный порошок железа сгорает, разбрасывая красивые огненные брызги наподобие бенгальского огня. При этом образуется смешанный оксид железа(II,III) — железная окалина:

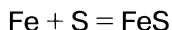
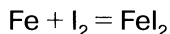
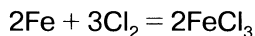


Во влажном воздухе железо довольно быстро окисляется с образованием гидратированного оксида железа(III) — ржавчины, которая не защищает металл от дальнейшего окисления, так как очень рыхлая, пористая, осыпается и не препятствует проникновению окислителя к поверхности металла. Схематично эту реакцию можно отразить уравнением

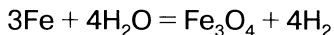


Очевидно, большую роль в этом процессе играет электрохимическая коррозия благодаря наличию в железе примесей менее активных металлов (см. § 24). На это указывает тот факт, что высокочистое железо во влажном воздухе устойчиво.

Железо активно реагирует с хлором, а при нагревании и с другими неметаллами — иодом, серой, углеродом:

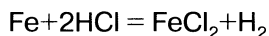


2. В отсутствие других окислителей (кислород, оксид углерода(IV)) железо при комнатной температуре с водой не реагирует. Однако реакция бурно протекает при действии перегретого водяного пара на раскаленное железо (свыше 600 °С):

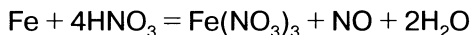


Данная реакция лежит в основе железо-парового способа получения водорода.

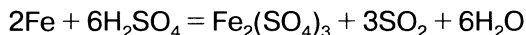
3. Железо легко реагирует с разбавленными неорганическими кислотами. При ограниченном доступе кислорода при действии кислот-неокислителей образуются соли железа(II), например:



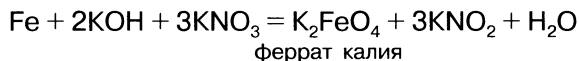
При действии разбавленной азотной кислоты железо окисляется до степени окисления +3:



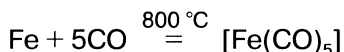
В очень сильных окислительных средах (концентрированные азотная и серная кислоты) при комнатной температуре происходит пассивация железа. Однако при нагревании взаимодействие все-таки возможно:



4. Как ни странно, окислить свободное железо до степени окисления +6 удается не с помощью таких мощных окислителей, как, например, концентрированная азотная кислота, а при сплавлении с нитратом калия и щелочью:



5. Железо способно вступать еще во многие интересные и практически важные реакции, например образовывать (в степени окисления 0!) нейтральный комплекс пентакарбонилжелезо:

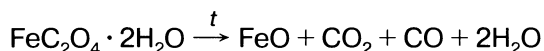


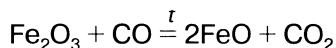
Применение. Чистое железо применяют главным образом в качестве катализатора (губчатое железо) и для изготовления магнитных лент. Более 90% всего производимого железа используют в виде сплавов — чугуна и сталей. Благодаря доступности и относительной дешевизне эти сплавы — основа множества конструкционных материалов. Магнитные свойства железа используют при изготовлении из его сплавов сердечников электромагнитов и якорей электромашин.

СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

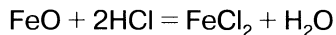
Оксиды. Известно три оксида железа: FeO, Fe₂O₃ и смешанный оксид Fe₃O₄ (FeO · Fe₂O₃).

Оксид железа(II) — черный порошок, пирофорен (в мелкораздробленном состоянии способен самовоспламеняться). Ввиду того что довольно трудно «поймать и зафиксировать» соединения железа в степени окисления +2, получить FeO не удастся ни окислением железа, ни разложением соответствующего ему гидроксида Fe(OH)₂. Получают оксид железа(II) разложением оксалата (соли щавелевой кислоты) или восстановлением оксида железа(III):





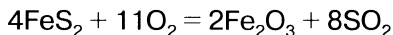
Проявляет основные свойства, не взаимодействует с водой, но легко реагирует с кислотами:



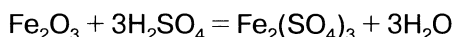
Проявляет восстановительные свойства:



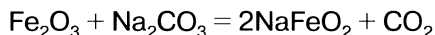
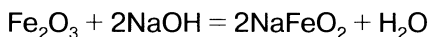
Оксид железа(III) — порошок красно-бурого цвета. В промышленности его получают хорошо вам знакомой реакцией обжига пирита:



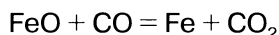
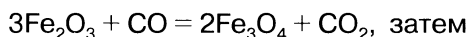
Проявляет слабоамфотерные свойства. Хорошо растворяется в кислотах с образованием солей Fe^{3+} :



Вместе с тем при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных металлов образует соли ферриты:



При нагревании оксид железа(III) восстанавливается водородом или оксидом углерода(II). Последняя реакция лежит в основе промышленного получения чугуна из железных руд:



Оксид железа(II,III) выделяют из природного минерала магнетита или получают прокаливанием оксида железа(III) при температуре выше 1400 °C:

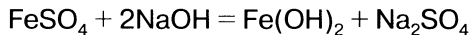


При взаимодействии с кислотами-неокислителями образует смесь солей железа:

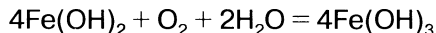


Применение. Оксиды железа используют в качестве сырья для доменного процесса, как пигмент в составе красок (например, железный сурик) и эмалей, а также для получения ферритов.

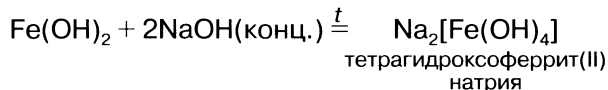
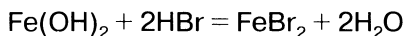
Гидроксиды железа. *Гидроксид железа(II)* $\text{Fe}(\text{OH})_2$ можно получить обменной реакцией между растворимой в воде солью железа(II) и щелочью:



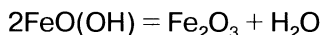
Свежевыпавший осадок имеет серовато-зеленую окраску, но быстро темнеет вследствие окисления:



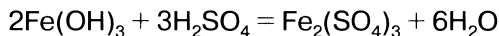
Проявляет слабые амфотерные свойства с преобладанием основных:



Гидроксид железа(III). Добавление щелочи к растворам солей железа(III) приводит к образованию буро-коричневой желеобразной массы, которую принято называть гидроксидом железа(III) и обозначать формулой $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Более правильно рассматривать это соединение как гидратированный оксид $m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При нагревании он переходит сначала в метагидроксид, а затем в оксид железа(III). Для того чтобы уравнение реакции было не таким громоздким, допускается использовать формулу $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



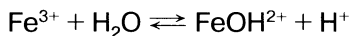
Проявляет слабоамфотерные свойства. Растворяется в кислотах с образованием солей Fe^{3+} :



Слабо взаимодействуя с растворами щелочей, образует комплексные гидроксоферриты сложного состава; при сплавлении со щелочами легко образует ферриты.

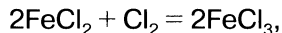
Соли. В растворе соли Fe^{3+} значительно более устойчивы, чем соли Fe^{2+} . Последние в присутствии кислорода воздуха или других окислителей медленно превращаются в соли железа(III).

Хлориды. В зависимости от окислительной способности хлорсодержащего соединения можно получить хлориды железа(II) и (III). Свободный хлор как более сильный окислитель реагирует с металлическим железом, с образованием FeCl_3 . С соляной кислотой или газообразным хлороводородом образуется хлорид железа(II). Эти растворимые в воде вещества, соответственно бурого и бледно-зеленого цвета, гидролизуются, поэтому их растворы имеют кислотную реакцию, например:



При нагревании или добавлении сульфидов либо карбонатов щелочных металлов гидролиз протекает до конца с образованием бурого осадка гидратов оксида железа(III).

Если хлорид железа(II) проявляет сильные восстановительные свойства:



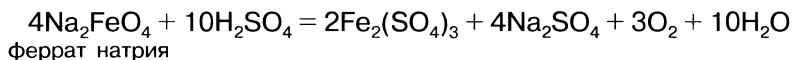
то хлорид железа(III) является окислителем:



Из водного раствора оба хлорида железа кристаллизуются с шестью молекулами воды.

Сульфаты. Кристаллогидрат сульфата железа(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — железный купорос, наиболее распространенная соль железа(II). Это светло-зеленое кристаллическое вещество, растворимое в воде; на воздухе и в растворе постепенно окисляется. Замечено, что в присутствии сульфата аммония FeSO_4 значительно более устойчив к окислению, а из водного раствора такой смеси выпадают кристаллы двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эту соль называют солью Мора и применяют в аналитической химии. Как оказалось, сульфат железа(III) также способен к образованию двойной соли, называемой железоаммонийными квасцами $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Ферраты. Соли щелочных металлов, содержащие феррат-анион (Na_2FeO_4 , K_2FeO_4), имеют пурпурно-красную окраску, достаточно устойчивы в водных растворах, но при подкислении разлагаются:



Ферраты представляют собой даже более сильные окислители, чем перманганат калия. Они способны окислять аммиак до азота, а соединения хрома(II) сразу до хромат-аниона:

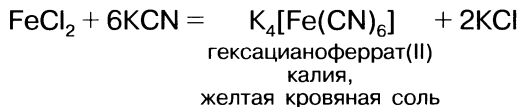


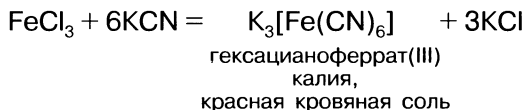
Применение. Железоаммонийные квасцы используют для очистки сточных вод предприятий, в качестве протравы при крашении тканей. С помощью раствора хлорида железа(III) травят электронные платы, т. е. удаляют с них тонкий слой металлической меди. Галогениды железа(III) — эффективные катализаторы в органическом синтезе.

Комплексные соединения железа. Обладая набором частично вакантных *d*-орбиталей, железо склонно к комплексообразованию. Наиболее типичное координационное число для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} равно 6. Даже в водных растворах обычных солей, например хлоридов, катион железа координационно связан с шестью молекулами воды в аквакомплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

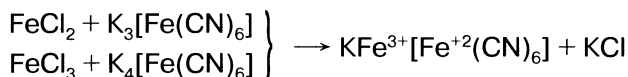
Однако более распространены анионные комплексы железа.

При нагревании хлоридов железа с концентрированными растворами цианида калия образуются гексацианоферраты калия с похожими формулами и названиями:



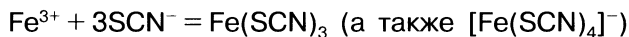


Это растворимые в воде кристаллические вещества соответственно желтого и красно-оранжевого цвета, очень устойчивые на воздухе и в растворе. В аналитической химии применяются в качестве реагентов для обнаружения катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно, с которыми они образуют нерастворимые вещества интенсивно-синего цвета. Ранее считали, что образующиеся осадки представляют собой различные вещества, и даже дали им самостоятельные тривиальные названия: берлинская лазурь и турнбуллева синь. В настоящее время полагают, что в обоих случаях получается одно и то же вещество — гексацианоферрат(II) железа(III), калия:

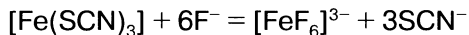


Надо отметить, что «красные» названия комплексных соединений железа возникли не случайно. Желтую кровяную соль на заре химии получали нагреванием измельченных рогов, копыт и крови животных с карбонатом калия K_2CO_3 и железными опилками. В свою очередь, красную кровяную соль получали, окисляя желтую.

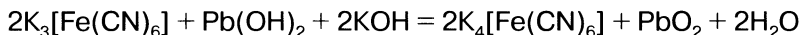
Комплексы Fe^{3+} с роданид-анионом SCN^- окрашены в интенсивный красный цвет, их образование используют как чувствительный тест для обнаружения и количественного определения катиона железа(III) в растворах:



Но стоит только к кроваво-красному раствору роданида железа добавить раствор фторида натрия, как он становится совершенно бесцветным. Образуется очень прочный комплексный ион $[\text{FeF}_6]^{3-}$, при этом роданидный комплекс разрушается:



Красная кровяная соль за счет атома железа в степени окисления +3 проявляет значительные окислительные свойства, особенно в щелочной среде, например:



Помимо пентакарбонилжелеза и гемоглобина, известны другие комплексные соединения железа с органическими лигандами. Некоторые из них обладают интересными магнитными свойствами, другие используются для лечения и профилактики недостатка железа в организме.

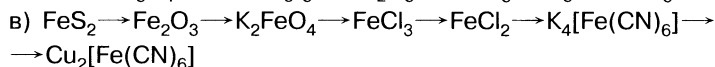
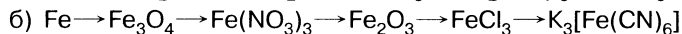
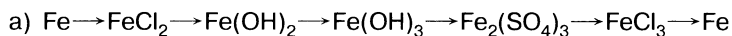
Применение. Комплексные соединения железа с неорганическими лигандами используют в цветной фотографии, для изготовления пигментов, в аналитической химии, как компоненты электролитов в гальванотехнике, в качестве окислителей. Разложение пентакарбонилжелеза при нагревании используют для получения высокочистого железа.



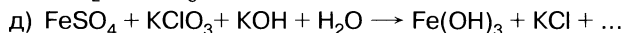
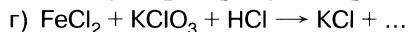
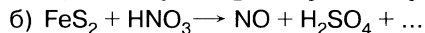
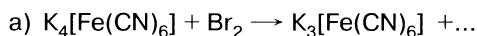
1. На хлорирование 12,1 г смеси железа и цинка израсходовано 5,6 л хлора (н.у.). Найдите массовую долю железа в смеси металлов.

2. Смесь железа и магния, массовая доля железа в которой составляет 53,85%, растворили в 150 г 30%-ного раствора соляной кислоты, при этом массовая доля кислоты в растворе уменьшилась в 3 раза. Определите массу магния в смеси металлов.

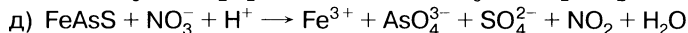
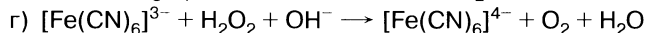
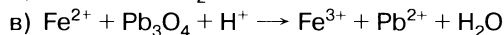
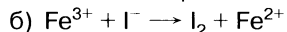
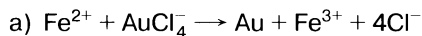
3. Составьте уравнения реакций, в результате которых можно осуществить следующие превращения:



4. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций.



5. Подберите коэффициенты в ионных схемах реакции.



6. Железную пластинку погрузили в раствор медного купороса. По окончании реакции масса пластинки увеличилась на 1,6 г. Какой объем 90%-ной азотной кислоты (плотность 1,48 г/мл) потребуется для снятия медного покрытия?

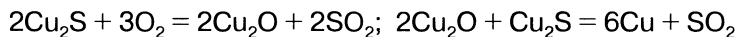
7. Какую массу металла можно получить при восстановлении 6,591 т магнитного железняка (Fe_3O_4), содержащего 12% примесей, если выход продукта реакции составляет 84%?

§ 44. Химия некоторых других d-элементов

МЕДЬ

Нахождение в природе. Медь встречается в природе как в свободном виде (самородная медь), так и в виде соединений. Наиболее известны медный блеск, или халькозин, Cu_2S , халькопирит FeCuS_2 , ковеллин CuS , знаменитый малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ и др. В литосфере на долю меди приходится 0,01%.

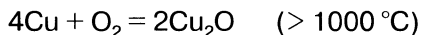
Получение. Основным источником меди служат сульфидные, а также полиметаллические руды. Вначале сульфидную руду обжигают, а затем сплавляют полученный оксид с сульфидом:



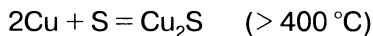
Так получают черновую медь, которую далее подвергают рафинированию.

Свойства. Это металл красного цвета, очень ковкий, пластичный, взаимодействует как с простыми веществами, так и со сложными, выступая в роли восстановителя.

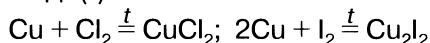
С кислородом в зависимости от температуры медь образует два оксида:



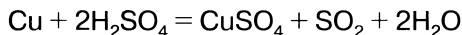
Аналогично взаимодействует и с другим халькогеном — серой:



Со всеми галогенами образует галогениды меди(II) и только с иодом — галогенид меди(I):

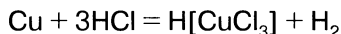


Растворяется в концентрированных азотной и серной кислотах:



Разбавленную азотную кислоту медь восстанавливает, как вы знаете, до оксида азота(II).

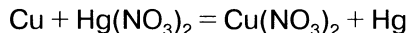
Еще раз подчеркнем, что медь реагирует с концентрированной соляной кислотой с образованием комплексного соединения и водорода:



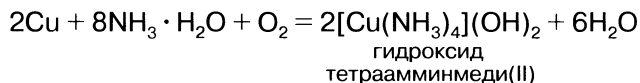
Она окисляется оксидом азота(IV) и хлоридом железа(III):



Медь вытесняет металлы, стоящие правее в ряду напряжений, из растворов их солей:

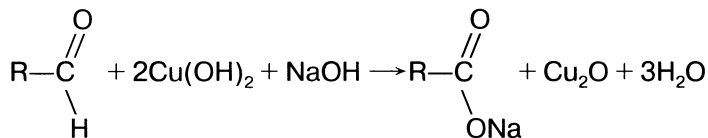


Она может растворяться в гидрате аммиака в присутствии кислорода воздуха с образованием комплексных соединений:

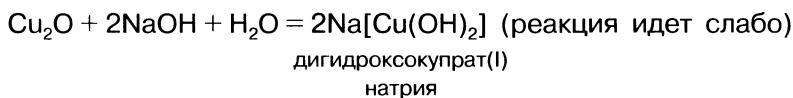
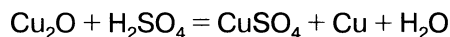
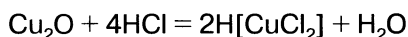


Применение. Медь применяют для изготовления электропроводов и различных сплавов — бронзы, латуни, дюралюмина и др.

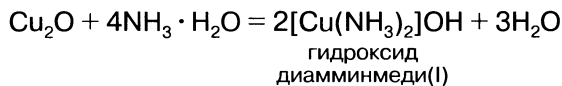
Соединения меди. Оксид меди(I) Cu_2O — твердое вещество красного цвета, в природе встречается в виде минерала куприта. Вам этот оксид известен как продукт восстановления свежеприготовленного гидроксида меди(II) альдегидами:



Оксид меди(I) в воде практически нерастворим. Имеет слабые амфотерные свойства с преобладанием основных. Взаимодействует с кислотами и концентрированными щелочами:



Взаимодействует с раствором аммиака, образуя комплексное соединение:



Гидроксид меди(I) CuOH очень неустойчивое соединение, легко разлагается:

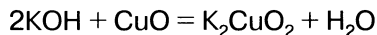


Подобно соответствующему оксиду, этот гидроксид обладает слабо-выраженными амфотерными свойствами — при взаимодействии с кислотами и щелочами образует аналогичные продукты.

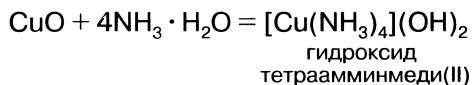
При растворении в водном аммиаке образует гидроксид диамминмеди(I).

Оксид меди(II) CuO получают как при взаимодействии меди с кислородом, так и при разложении гидроксида меди(II), нитрата меди(II) и малахита.

Обладает слабыми амфотерными свойствами, т. е. взаимодействует как с кислотами, так и со щелочами. При сплавлении с последними образует купраты:



Аналогично оксиду меди(I) растворяется в водном растворе аммиака:



Проявляет окислительные свойства и при взаимодействии с такими восстановителями, как водород, кокс, оксид углерода(II), восстанавливается до свободной меди. Оксид меди(II) восстанавливается спиртами, превращая их в альдегиды или кетоны.

Соли меди(II). Большинство из них хорошо растворимо в воде, но подвержено гидролизу по катиону. Поэтому в растворе должен быть избыток кислоты. Наиболее известны сульфат, хлорид и нитрат меди(II), которые применяют в гальваническом производстве. Применение медного купороса в сельском хозяйстве вам уже знакомо.

Под действием восстановителей соли меди(II) в кислотном растворе могут восстанавливаться до солей меди(I):

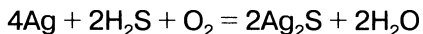


СЕРЕБРО

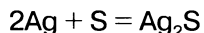
Нахождение в природе. В свободном виде этот металл (самородное серебро) встречается очень редко. Основная масса серебра в природе представлена сульфидом Ag_2S и тиосолями полиметаллических руд.

Получение. Почти 80% серебра получают попутно с другими металлами при переработке свинцово-цинковых или медных полиметаллических руд. Серебро отделяют от примесей электролизом.

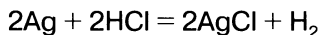
Свойства. Это самый электро- и теплопроводный металл. Поверхность серебра чернеет на воздухе из-за взаимодействия с сероводородом:



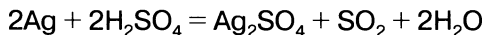
При нагревании с серой также образует сульфид черного цвета:



Серебро относят к группе так называемых благородных металлов вследствие его малой химической активности. Однако при высоких температурах серебро способно реагировать даже с хлороводородом:



В отличие от золота — другого благородного металла — серебро взаимодействует с концентрированными азотной и серной кислотами:

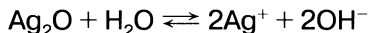


Применение. Применяют как компонент сплавов для ювелирных изделий, монет, медалей, припоев, столовой и лабораторной посуды, для серебрения деталей аппаратов в пищевой промышленности и зеркал, а также для изготовления деталей электровакуумных приборов, электрических контактов, электродов, для обработки воды и как катализатор в органическом синтезе.

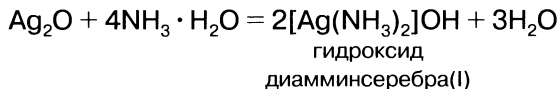
Соединения серебра. Оксид серебра(І) Ag_2O . Серебро непосредственно с кислородом не взаимодействует, и его оксид получают косвенно, например по реакции



Это темно-коричневый порошок, обладающий сильными основными свойствами. Он плохо растворим в воде, но придает ей слабощелочную реакцию



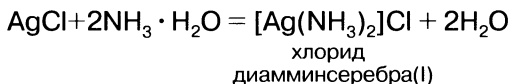
Оксид серебра(І) растворяется в гидрате аммиака с образованием комплексного соединения:



Вам это соединение известно как реактив Толленса, который в органической химии используют для обнаружения альдегидов по красивой реакции «серебряного зеркала», а также ацетиленовых углеводородов с терминальным расположением тройной связи.

Фторид серебра AgF — порошок желтого цвета, единственный из галогенидов этого металла растворимый в воде. Получают действием плавиковой кислоты на оксид серебра(І). Применяют как составную часть люминофоров и фторирующий агент при синтезе фторуглеродов.

Хлорид серебра AgCl — твердое вещество белого цвета, малорастворимое в воде, но растворимое в водном растворе аммиака:



Под действием света разлагается на серебро и хлор. Используют в качестве фотоматериала, но значительно меньше, чем бромид серебра.

Бромид серебра AgBr — кристаллическое вещество светло-желтого цвета, образуется по реакции между нитратом серебра и бромидом калия. Используют при изготовлении фотобумаги, кино- и фотопленки.

Хромат серебра Ag_2CrO_4 и **дихромат серебра** $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — темно-красные кристаллические вещества, которые используют в качестве красителей при изготовлении керамики.

Ацетат серебра CH_3COOAg применяют в гальваностегии для серебрения металлов.

ЦИНК

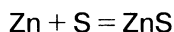
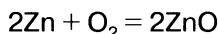
Нахождение в природе. Соединения цинка довольно распространены. Среди минералов это уже знакомая вам цинковая обманка ZnS , цинковая шпинель $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, цинкит ZnO и др.

Получение. Цинк получают двумя способами: пирометаллургическим и гидрометаллургическим. Для обоих способов вначале цинковую руду обжигают, чтобы перевести сульфид цинка в оксид. Последний или

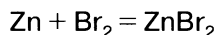
восстанавливают углем, или растворяют в серной кислоте и подвергают электролизу.

Свойства. Это металл синевато-белого цвета. На воздухе его поверхность покрывается оксидной пленкой и тускнеет. На холоде цинк довольно хрупок, но при температуре 100—150 °С легко подвергается прокатке, волочению и образует сплавы с другими металлами.

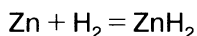
Это довольно активный металл, поэтому взаимодействует с кислородом и серой при поджигании:



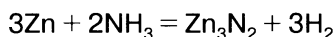
Реакция с бромом протекает при обычных условиях:



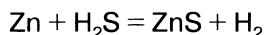
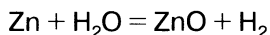
Взаимодействие цинка с фосфором и водородом протекает при нагревании:



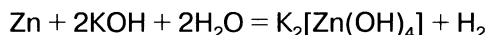
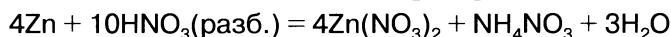
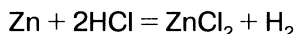
Также при нагревании цинк взаимодействует с аммиаком, образуя нитрид:



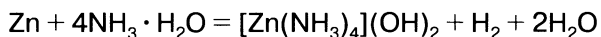
Опять же при нагревании цинк способен реагировать с водой и сероводородом:



Цинк хорошо растворим в кислотах и щелочах:

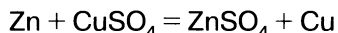


В отличие от алюминия цинк растворяется в водном растворе аммиака, так как образует хорошо растворимое комплексное соединение:



гидроксид
тетраамминцинка

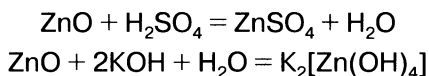
Он вытесняет металлы, стоящие в ряду напряжений правее, из растворов их солей:



Применение. Это компонент латуни, нейзильбера и других сплавов. Широко используют для цинкования стали и чугуна в антикоррозионных целях, для изготовления мелких деталей самолетов и автомобилей, а

также электродов химических источников тока. Для электрохимической защиты стальных конструкций от коррозии цинк используют в качестве протектора.

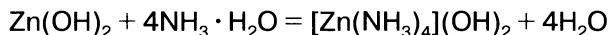
Соединения цинка. Оксид цинка ZnO — это порошок белого цвета, тугоплавок ($t_{\text{пл}} = 2000^\circ\text{C}$), плохо растворим в воде, проявляет амфотерные свойства:



Оксид цинка используют как катализатор во многих химических процессах. Он входит в состав цинковых белил, парфюмерных, косметических и медицинских средств.

Гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ является амфотерным соединением, как и соответствующий ему оксид, а потому легко растворяется в кислотах и щелочах с образованием аналогичных продуктов.

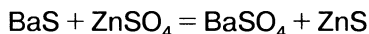
Гидроксид цинка легко растворяется в водном растворе аммиака:



Многие соли цинка хорошо растворимы в воде и подвергаются гидролизу по катиону.

Хлорид цинка ZnCl_2 используют в медицине в качестве антисептика и в виде растворов в соляной кислоте при паянии.

Сульфид цинка ZnS — порошок бледно-желтого цвета, входит в состав литопона — минеральной краски, получаемой в результате смешивания сульфида бария с сульфатом цинка:



Эта краска значительно дешевле свинцовых белил, но менее устойчива к свету.

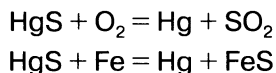
Сульфид цинка также используют в качестве люминофора в электронно-лучевых трубках, так как он светится под действием ультрафиолетового и радиоактивного излучения.

Сульфат цинка ZnSO_4 применяют в медицине в качестве антисептика.

РТУТЬ

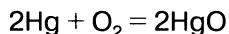
Нахождение в природе. Самородная ртуть встречается в виде каплеплений в породе. Наиболее известен минерал киноварь HgS .

Получение. Ртуть получают из киновари, прокаливая ее на воздухе или нагревая с железом:

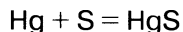
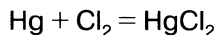


Свойства. Это серебристо-белый, единственный жидкий при нормальных условиях металл, очень ядовит. Ртуть растворяет многие металлы, образуя амальгамы.

Она является малоактивным металлом. С кислородом взаимодействует только при нагревании:



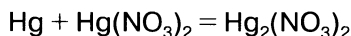
А вот с хлором и серой ртуть реагирует при обычных условиях:



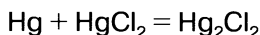
В воде и щелочах ртуть не растворяется, но взаимодействует с концентрированными азотной и серной кислотами:



В зависимости от количества взятой для реакции ртути образуются соли ртути(I) и (II):

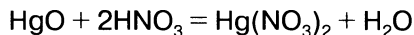


Аналогично сулема — хлорид ртути(II) — восстанавливается металлической ртутью в каломель — хлорид ртути(I):



Применение. Используют для изготовления катодов при электрохимическом получении едких щелочей и хлора, в производстве газоразрядных источников света (люминесцентных и энергосберегающих ртутных ламп), контрольно-измерительных приборов (термометров, манометров, барометров и др.). Ртутные мази используют при лечении кожных заболеваний. Амальгамы ртути широко используют как восстановители.

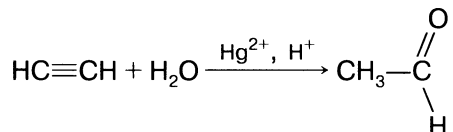
Соединения ртути. Оксид ртути(II) HgO — твердое вещество желтого или красного цвета, легко разлагается при нагревании. Обладает только основными свойствами, а потому растворяется в кислотах:



Получают при действии щелочей на соли ртути:



Соли ртути используют как катализаторы многих химических реакций. Вспомните реакцию Кучерова — реакцию гидратации ацетилена:

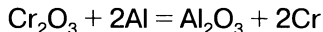


Сулема HgCl_2 широко используется в медицине.

ХРОМ

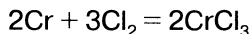
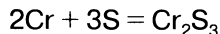
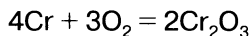
Нахождение в природе. Хром в природе встречается только в виде соединений, самое известное из которых — хромистый железняк $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Получение. Хром получают в промышленности из оксида хрома(III) методом алюминотермии:

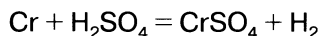
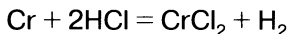


Свойства. Хром образует широкий спектр соединений в различных степенях окисления. Наиболее известны соединения хрома в степенях окисления +2, +3 и +6. Самыми устойчивыми являются соединения хрома(III), наименее устойчивы соединения хрома(II).

Хром — это белый с голубоватым отливом блестящий металл, очень твердый. На воздухе покрывается прочной оксидной пленкой. При обычных условиях очень инертен, а при нагревании взаимодействует со многими неметаллами:



Хром также взаимодействует с растворами соляной и серной кислот:

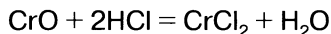


Как известно, соединения хрома(II) неустойчивы и легко окисляются в соединения хрома(III):

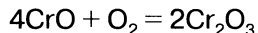


Применение. Хром — важнейший легирующий элемент. Добавкой хрома получают пружинные, рессорные, инструментальные стали и сталь для шарикоподшипников. Он входит также в состав нержавеющей сталей. Сталь, содержащая 25—30% хрома, очень тугоплавка — ее используют для изготовления деталей нагревательных печей.

Соединения хрома. Оксид хрома(II) CrO — твердое ярко-красное вещество, имеет хорошо выраженный основной характер, поэтому взаимодействует с кислотами, образуя соли хрома(II), которые быстро превращаются в соли хрома(III) (см. выше):



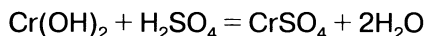
Аналогично и сам CrO легко окисляется на воздухе при нагревании:



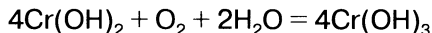
Оксид хрома(II) образуется при окислении амальгамы хрома кислородом воздуха:



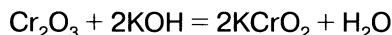
Гидроксид хрома(II) $\text{Cr}(\text{OH})_2$ — вещество желтого цвета, плохо растворимое в воде. Имеет ярко выраженный основной характер, а потому взаимодействует с кислотами:



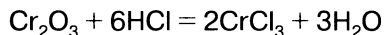
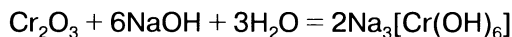
Как и оксид, гидроксид хрома(II) легко окисляется в гидроксид хрома(III):



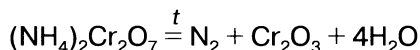
Оксид хрома(III) Cr_2O_3 — порошок темно-зеленого цвета, нерастворимый в воде. Имеет амфотерный характер, однако в кислотах и щелочах растворяется плохо. Поэтому для реакции со щелочами его сплавляют с ними:



С концентрированными растворами щелочей и кислот он взаимодействует с трудом:

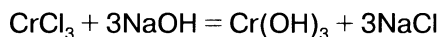


Оксид хрома(III) может быть получен красивой реакцией разложения дихромата аммония:

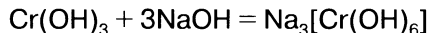
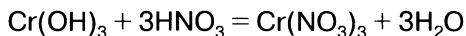


Оксид хрома(III) применяют для получения хрома, изготовления масляных и акварельных красок.

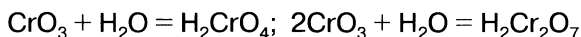
Гидроксид хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$. При действии щелочей на растворы солей хрома(III) выпадает серо-зеленый осадок:



Щелочь надо брать в недостатке, так как полученный гидроксид в отличие от соответствующего оксида легко взаимодействует со щелочами и кислотами, т. е. проявляет амфотерные свойства:



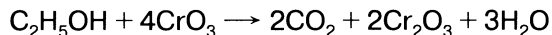
Оксид хрома(VI) CrO_3 — темно-красное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Это типичный кислотный оксид, которому соответствуют две кислоты:



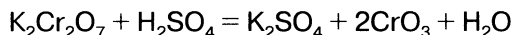
Получение той или другой кислоты зависит от кислотности среды, так как в кислотном растворе основная масса кислоты приходится на дихромат-ион, а в щелочном — на хромат:



Оксид хрома(VI) очень сильный окислитель. Он энергично взаимодействует с органическими веществами:

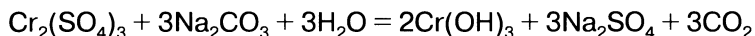


Хромовый ангидрид можно получить действием концентрированной серной кислоты на сухие хроматы или дихроматы:



Применяют хромовый ангидрид как окислитель в различных органических синтезах.

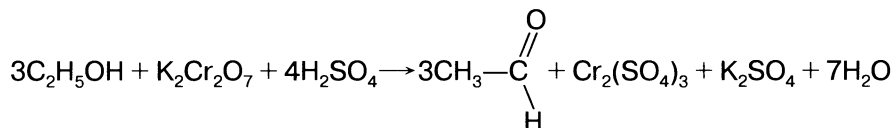
Соли хрома. Соли хрома(III) легко подвергаются гидролизу, причем при добавлении карбонатов взаимный гидролиз усиливается и образуется осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



Сульфат хрома вместе с сульфатами калия, аммония или рубидия может выкристаллизовываться в виде хромовых квасцов, например $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Все квасцы применяют в кожевенном производстве для дубления кож.

Соли хромовых кислот. Хроматы и дихроматы щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Дихромат калия (хромпик) широко применяют как окислитель, например:



Хроматы и дихроматы в кислой среде восстанавливаются до солей хрома(III):



Дихроматы калия и натрия применяют для дубления кож, в качестве протравы при крашении и печатании тканей, как окислители в производстве красителей, как компоненты состава для спичек, в качестве ингибиторов коррозии металлов и сплавов.

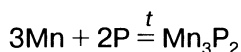
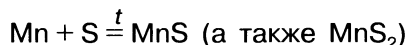
МАРГАНЕЦ

Нахождение в природе. Марганец в свободном состоянии в природе не встречается и по распространенности элементов в литосфере находится на пятом месте после железа. На его долю приходится 0,1% массы земной коры. Основной минерал, в виде которого марганец встречается в рудах, — пиролюзит MnO_2 .

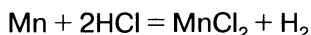
Получение. Наиболее чистый марганец получают электролизом водных растворов солей марганца(II). Для технических нужд его получают алюминотермией из оксидов.

Свойства. Это серебристо-белый металл, твердый и хрупкий. На воздухе покрывается защитной оксидной пленкой. С железом марганец образует сплавы в любом соотношении компонентов.

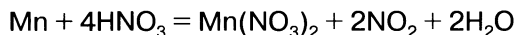
В соединениях марганец проявляет широкий спектр степеней окисления: +2, +3, +4, +6 и +7. При взаимодействии с неметаллами марганец образует соединения в степени окисления +2:



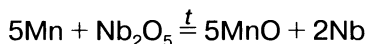
Марганец взаимодействует с растворами кислот:



Концентрированные азотная и серная кислоты пассивируют его, однако при нагревании идет реакция



Подобно алюминию, он может восстанавливать металлы из их оксидов:



Применение. Основной потребитель марганца — черная металлургия, где его под названием «ферромарганец» применяют для раскисления и легирования сталей. Его также используют в электроаккумуляторах и батареях.

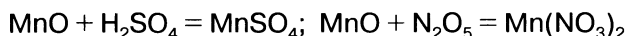
Соединения марганца. Марганец образует ряд оксидов и гидроксидов, кислотно-основные свойства которых зависят от степени окисления марганца:



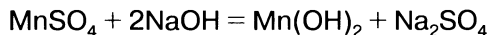
Оксид марганца(VI) MnO_3 и соответствующая ему марганцовистая кислота H_2MnO_4 в свободном виде не получены, однако ее соли (манганаты) достаточно устойчивы.

Кроме этих оксидов, марганец образует также и смешанный оксид Mn_3O_4 .

Оксид марганца(II) MnO — порошок зеленовато-серого цвета, нерастворимый в воде, имеет основной характер, взаимодействует с кислотами и кислотными оксидами:



Гидроксид марганца(II) Mn(OH)_2 выпадает в виде белого осадка при действии раствора щелочи на растворы солей Mn^{2+} :



Подобно соответствующему оксиду, гидроксид марганца(II) обладает основными свойствами. В присутствии сильных окислителей может окисляться до соединений марганца (VI) и (VII).

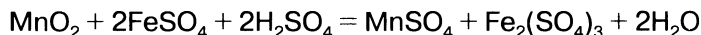
Оксид марганца(IV) MnO_2 — вещество черного цвета. При обычных условиях это наиболее устойчивый из всех оксидов. Является сильным окислителем:



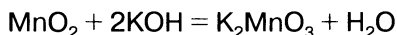
Даже при действии на него концентрированной азотной кислоты последняя выступает в необычной для нее роли восстановителя:



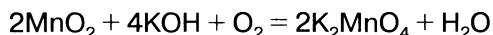
Окислительные свойства соединений марганца усиливаются в кислотной среде:



Этот оксид проявляет амфотерные свойства и потому плавляется со щелочами, образуя манганиты, если реакцию проводят без доступа воздуха:



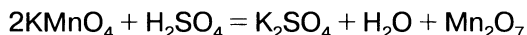
Если же реакцию проводить в присутствии кислорода воздуха, который играет роль окислителя, то образуется манганат:



Полученный таким образом манганат самопроизвольно разлагается и образует перманганат калия и оксид марганца(IV):



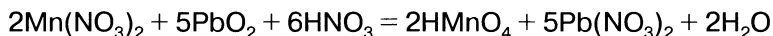
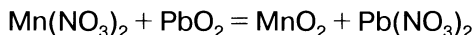
Оксид марганца(VII) Mn_2O_7 — высший оксид марганца, который можно получить, обрабатывая порошкообразный перманганат калия концентрированной серной кислотой:



Это тяжелое буро-зеленое маслянистое вещество, очень гигроскопичное и неустойчивое при нагревании. Соответствующая ему марганцевая кислота HMnO_4 — одна из самых сильных кислот. В чистом виде получить ее не удастся, однако известны водные растворы этой кислоты, которые получают при обработке перманганата бария 20%-ной серной кислотой.

Соли марганца(II). Большинство этих солей хорошо растворимо в воде. В сухом виде их кристаллогидраты окрашены в розовый цвет. При

действии окислителей в кислотной среде они окисляются до Mn^{+4} или Mn^{+7} в зависимости от количества взятого окислителя:



Среди солей марганцевой кислоты наиболее известен перманганат калия, который применяют в лабораторной практике, промышленности, медицине и быту. Этот очень сильный окислитель может восстанавливаться до различных степеней окисления в зависимости от среды, в которой проводится реакция (см. § 22).



1. К 60 г смеси солей, содержащих перманганат калия, прилили концентрированную соляную кислоту. Найдите массовую долю перманганата калия в смеси, если при этом образовалось 16,8 л хлора (н.у.).
2. Раствор, содержащий 94,8 мг перманганата калия, был обесцвечен с помощью сернистого газа. Найдите объем вступившего в реакцию SO_2 (н.у.).
3. Определите коэффициенты и запишите молекулярные уравнения реакций по следующим ионным схемам:
 - а) $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - б) $\text{MnO}_4^- + \text{Sn}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Sn}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$
 - в) $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - г) $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
4. Определите массу нитрата серебра, которая выпадает в осадок при охлаждении 125 г насыщенного при 60 °С раствора до 10 °С (растворимость нитрата серебра соответственно равна 525 и 170 г на 100 г воды).
5. В 250 мл раствора сульфата меди(II) опустили железную пластинку массой 20 г. Через некоторое время эта масса увеличилась на 5%. Найдите массу выделившейся меди и молярную концентрацию полученного в результате реакции раствора сульфата железа(II).
6. Выведите формулу вещества, содержащего 17,56% натрия, 39,70% хрома и 42,74% кислорода.
7. Составьте схему электролиза растворов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и CrCl_3 для каждого из случаев: а) анод инертный; б) анод хромовый.

Глава 6

ХИМИЧЕСКИЙ ПРАКТИКУМ

Практическая работа 1

Определение молярной массы оксида углерода(IV)

Экспериментальное определение молярной массы газообразного вещества основано на измерении массы известного объема газа, приведенного к нормальным условиям.

Для получения и очистки углекислого газа на столе учителя необходимо собрать установку, состоящую из аппарата Киппа 1, заряженного кусочками мрамора и 10%-ной соляной кислотой, промывной склянки Тищенко с водой 2 для удаления примеси хлороводорода в газе и промывной склянки 3 с концентрированной серной кислотой для осушки оксида углерода(IV) (рис. 58).

Сухую чистую колбу 4 объемом 500—1000 мл закройте резиновой пробкой и взвесьте на технохимических весах с точностью до 0,01 г. Полученное значение m_1 представляет собой сумму масс пустой колбы m_k и находящегося в ней воздуха $m_{\text{в}}$. Все экспериментальные и расчетные данные занесите в таблицу. После взвешивания колбу наполните углекислым газом из аппарата Киппа, вытесняя воздух в течение 7—8 мин. Закройте колбу пробкой и вновь взвесьте. Для того чтобы убедиться, что воздух полностью вытеснился, в колбу повторно пропустите углекислый газ в течение 3—4 мин, закройте пробкой и снова взвесьте. Разница с результатом первого взвешивания не должна превышать 0,02 г. Запишите массу m_2 , представляющую собой сумму масс колбы m_k и углекислого газа m_r .

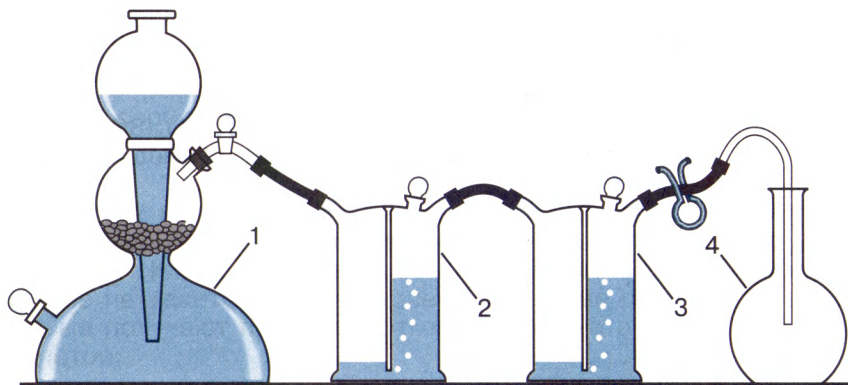


Рис. 58. Прибор для получения и очистки оксида углерода(IV)

m_1 , г	m_2 , г	V , л	t , °C	p , мм рт. ст.	V_0 , л	m_B , г	m_r , г	M_r , г/моль

Полностью заполните колбу водой, той же пробкой вытесните избыточное количество жидкости и с помощью мерного цилиндра определите объем воды, т. е. внутренний объем колбы V . С помощью термометра и барометра найдите температуру воздуха t и атмосферное давление p . По уравнению Менделеева — Клапейрона объем газа в колбе приведите к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{V \cdot p \cdot T_0}{(t + 273) \cdot p_0} = \frac{V \cdot p \cdot 273}{(t + 273) \cdot 760}$$

Рассчитайте массу воздуха в колбе, принимая среднюю молярную массу равной 29 г/моль:

$$m_B = \frac{V_0}{V_M} \cdot M_B = \frac{V_0}{22,4} \cdot 29$$

Определите массу углекислого газа в колбе: $m_r = m_2 - (m_1 - m_B)$.

Зная объем оксида углерода(IV) и его массу, определите молярную массу газа:

$$M_r = \frac{m_r \cdot V_M}{V_0}$$

Практическая работа 2

Определение молярной массы эквивалента металла

Экспериментальное определение молярной массы эквивалента металла основано на измерении объема водорода, выделившегося при взаимодействии данного металла с раствором кислоты.

Для выполнения работы необходимо собрать установку, изображенную на рисунке 59. Реакцию проводят в колбе 1 объемом 200 мл. Объем выделившегося газа измеряют с помощью бюретки на 100 мл 2 и уравнильного сосуда 3, соединенных резиновой трубкой.

Кусочек металла (магния или цинка) массой около 0,1 г взвесьте на аналитических весах с точностью до 0,0002 г (m_M). В реакционную колбу 1 с помощью длинной воронки налейте 20 мл 10%-ного раствора соляной кислоты так, чтобы кислота не попала на горло колбы. Колбу укрепите горизонтально в штативе. Взвешенный металл поместите в горло колбы и осторожно, чтобы металл не попал в кислоту, закройте горло пробкой с газоотводной трубкой. При открытом зажиме 4 наливайте воду в уравнильный сосуд 3, перемещая его вверх по мере увеличения уровня жидкости в бюретке 2. Доведите уровень воды в бюретке точно до нулевой отметки. Проверьте установку на герметичность, опустив уравнильный сосуд до середины бюретки. Уровень

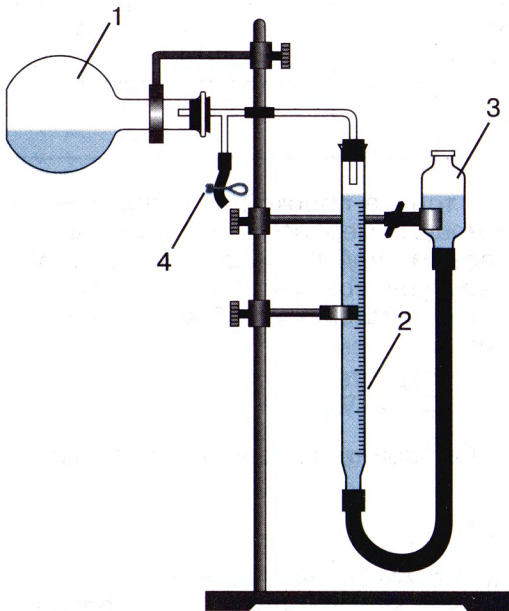


Рис. 59. Установка для определения молярной массы эквивалента металла

торое примите равным 20 мм рт. ст.:

$$p_{\text{H}_2} = p - p_{\text{H}_2\text{O}}$$

По уравнению состояния идеального газа рассчитайте массу выделившегося водорода:

$$p_{\text{H}_2} V = \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} \cdot RT, \text{ следовательно, } m_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot V \cdot M_{\text{H}_2}}{RT},$$

где p_{H_2} — парциальное давление водорода, мм рт. ст.; V — объем водорода, л; M_{H_2} — молярная масса водорода, 2 г/моль; R — универсальная газовая постоянная, 62,4 мм рт. ст. · л/(моль · К); T — абсолютная температура, К.

По закону эквивалентов рассчитайте молярную массу эквивалента полученного металла:

$$\frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{H}_2)}{M_{\text{экв}}(\text{Me})}, \text{ следовательно, } M_{\text{экв}}(\text{Me}) = \frac{M_{\text{экв}}(\text{H}_2) \cdot m_{\text{Me}}}{m_{\text{H}_2}}$$

Практическая работа 3

Очистка воды фильтрованием и дистилляцией

Очистка жидкостей от примеси твердых частиц осуществляется фильтрованием, а от растворенных нелетучих веществ — дистилляцией (перегонкой).

воды при этом несколько понизится и не должен изменяться в течение 2 мин. Встряхните штатив, чтобы сбросить кусочек металла в кислоту.

После окончания реакции в течение 10 мин дайте установке принять температуру окружающего воздуха. Перемещая уравнительный сосуд, приведите воду в нем и в бюретке к одному уровню и определите объем выделившегося водорода V . С помощью термометра и барометра найдите температуру воздуха t и атмосферное давление p .

Над поверхностью воды в бюретке, помимо водорода, находятся водяные пары. Парциальное давление водорода можно рассчитать по разности атмосферного давления и парциального давления паров воды при комнатной температуре, ко-

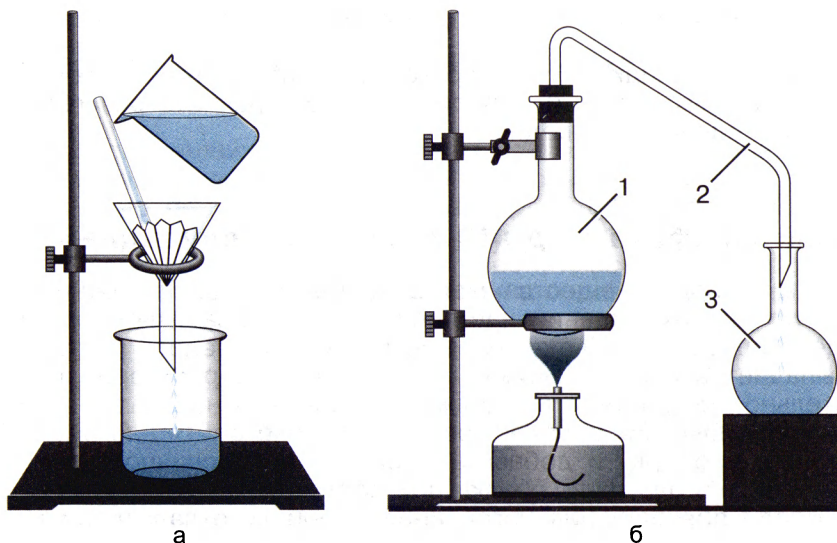


Рис. 60. Фильтрование через складчатый фильтр (а) и установка для дистилляции с воздушным холодильником (б)

В химический стакан объемом 100 мл налейте 50 мл лечебной минеральной воды. Помимо растворенного оксида углерода(IV), в ней содержатся соли (хлориды, гидрокарбонаты, сульфаты) щелочных, щелочно-земельных и некоторых других металлов. Наличие катиона кальция можно обнаружить, добавив в воду 1—2 мл 10%-ного раствора оксалата натрия (натриевой соли щавелевой кислоты $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Образуются игольчатые кристаллы нерастворимого в воде оксалата кальция.

Очистить эту же воду от твердого осадка можно методом фильтрования. В коническую воронку, закрепленную в кольце, поместите складчатый фильтр (рис. 60, а). Под воронку подставьте пустой стакан на 100 мл так, чтобы отвод касался стенки стакана. С помощью стеклянной палочки на фильтр вылейте предварительно взмученную очищаемую воду. При этом уровень жидкости должен быть ниже края фильтра на 3—5 мм. Фильтрат не содержит частиц оксалата кальция, однако в нем присутствует значительное количество растворенных солей.

В круглодонную колбу 1 объемом 50 мл (рис. 60, б) налейте часть полученного фильтрата (10—15 мл), бросьте 2—3 кусочка битого фарфора (так называемые кипелки) для равномерного кипения жидкости и снабдите пробкой с газоотводной трубкой 2. Конец газоотводной трубки поместите в чистую пробирку или колбу 3 — приемник.

Содержимое колбы нагрейте до кипения и соберите в приемник 1—2 мл дистиллята. Газоотводная трубка служит воздушным холодильником для конденсации паров воды.

После охлаждения установки с помощью стеклянной палочки нанесите на полоску универсальной индикаторной бумаги по одной капле

жидкости из перегонной колбы и приемника. Объясните полученный результат.

По 2—3 капли жидкости из перегонной колбы и приемника нанесите на два часовых стекла и выпарите досуха. Сравните результаты выпаривания и сделайте вывод.

Практическая работа 4

Очистка сульфата меди(II) перекристаллизацией

Очистка твердого вещества методом перекристаллизации основана на том, что при охлаждении насыщенного раствора основное вещество, содержащееся в избытке, раньше достигает предела растворимости и выпадает в осадок. Примесь же остается в растворе, поскольку относительно нее раствор продолжает оставаться ненасыщенным.

На теххимических весах взвесьте примерно 3 г медного купороса, поместите в пробирку и добавьте 5 мл дистиллированной воды. Пробирку нагрейте в пламени горелки при постоянном встряхивании до кипения. После прекращения нагревания пробирку охладите до комнатной температуры на воздухе, а затем в ледяной воде. Выпавшие кристаллы отфильтруйте на складчатом фильтре (см. работу 3).

Кристаллы медного купороса с фильтра высушите между листами фильтровальной бумаги до полного удаления влаги (пока на бумаге не перестанут появляться сырые пятна). Взвесьте полученный кристаллогидрат и определите массовую долю выхода.

Практическая работа 5

Получение и исследование свойств комплексной соли сульфата тетраамминмеди(II)

Поместите в две пробирки по 10 капель 10%-ного раствора сульфата меди(II) и добавьте в одну из них 2 капли раствора хлорида бария. Отметьте, что при этом наблюдается. В другую пробирку внесите кусочек гранулированного олова. Обратите внимание на изменение цвета поверхности металла. Почему это происходит?

Получите комплексное соединение меди, для чего в пробирку с 15 каплями раствора сульфата меди(II) по каплям добавьте 25%-ный раствор аммиака. Наблюдайте образование осадка гидросульфата меди(II) $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, который при дальнейшем добавлении аммиака растворяется. Обратите внимание на изменение цвета раствора при образовании комплексного сульфата тетраамминмеди(II).

Полученный раствор разделите на две пробирки и проведите те же два опыта, что и с раствором сульфата меди(II). Выпадает ли осадок при добавлении хлорида бария? Выделяется ли медь на грануле олова?

Напишите уравнения всех проведенных реакций и уравнение электролитической диссоциации комплексного соединения в водном растворе.

Практическая работа 6

Получение и коагуляция золя серы из тиосульфата натрия

В пробирку налейте 2 мл 2%-ного раствора тиосульфата натрия и 10 капель разбавленной фосфорной кислоты (1:50). Содержимое пробирки хорошо перемешайте и рассмотрите полученный золь серы в проходящем свете при интенсивном освещении. Понаблюдайте, как изменяется окраска от желтой до оранжевой, красной, фиолетовой и, наконец, голубой, что связано с увеличением размеров частиц серы за счет их коагуляции.

Практическая работа 7

Приготовление растворов различной концентрации

С помощью теххимических весов, мерного цилиндра и мерных колбочек на 25 мл из выданного учителем вещества приготовьте растворы заданной концентрации.

Вариант 1. Вещество — карбонат натрия. Приготовьте:

- а) 26 г 8%-ного раствора;
- б) 25 мл 0,5 М раствора;
- в) 25 мл 4 н раствора (для реакции с хлоридом кальция).

Вариант 2. Вещество — хромат натрия. Приготовьте:

- а) 38 г 5%-ного раствора;
- б) 25 мл 0,3 М раствора;
- в) 25 мл 2 н раствора (для реакции с хлоридом бария).

Вариант 3. Вещество — дихромат калия. Приготовьте:

- а) 32 г 6%-ного раствора;
- б) 25 мл 0,05 М раствора;
- в) 25 мл 1 н раствора (для реакции с сульфатом железа(II) в кислотной среде).

Практическая работа 8

Определение концентрации кислоты титрованием

Цель данной работы — определение концентрации кислоты методом кислотно-основного титрования.

Раствор реагента (*титранта*) с точно известной концентрацией, предназначенный для титрования, называют *стандартным раствором*.

Промойте бюретку небольшим объемом стандартного раствора щелочи. Слейте раствор из бюретки через носик, снабженный краном или зажимом. С помощью воронки заполните бюретку раствором титранта выше нулевой отметки. Удалите из носика бюретки воздух, резко нажав на зажим или кратковременно полностью открыв кран. Если уровень раствора будет ниже нулевой отметки, добавьте раствор в бюрет-

ку. Доведите объем раствора до нулевой отметки (по нижнему краю мениска), выпустив избыток через носик (**осторожно, по каплям**).

Проведите предварительное титрование выданного учителем раствора кислоты неизвестной концентрации. Для этого в чистую коническую колбу отмерьте пипеткой 10 мл раствора кислоты, добавьте три капли фенолфталеина. На основание штатива под бюретку положите лист белой бумаги для того, чтобы была видна окраска раствора. Порциями по 0,5 мл приливайте в колбу раствор из бюретки, каждый раз перемешивая содержимое вращением колбы. После добавления очередной порции титранта раствор приобретает розовую окраску.

Заметьте объем щелочи, который потребовался на предварительное титрование.

Проведите основное титрование. Для этого в чистую колбу для титрования внесите пипеткой 10 мл раствора кислоты и три капли индикатора. Порциями по 0,5 мл добавляйте из бюретки раствор щелочи до объема на 1 мл меньше пошедшего на предварительное титрование. После этого добавляйте титрант по каплям, каждый раз перемешивая содержимое. Титрование ведите до тех пор, пока после добавления очередной капли в колбе не появится не исчезающее после перемешивания бледно-розовое окрашивание. Измерьте раствор титранта, потребовавшийся на титрование, с точностью до 0,1 мл.

Повторите титрование еще дважды. Вычислите среднее арифметическое трех объемов, полученных в титриметрических опытах, рассчитайте нормальную концентрацию кислоты по формуле

$$V_K \cdot N_K = V_{\text{щ}} \cdot N_{\text{щ}},$$

где V_K — объем кислоты; N_K — нормальная концентрация кислоты; $V_{\text{щ}}$ — объем щелочи; $N_{\text{щ}}$ — нормальная концентрация щелочи.

Вычислите молярную концентрацию и титр полученной кислоты.

Практическая работа 9

Составление гальванических элементов

1. Гальванический элемент Даниэля—Якоби (рис. 61).

Химические стаканчики 1 объемом по 50 мл заполните растворами сульфата цинка и сульфата меди с концентрациями 1 моль/л и установите на подставку.

В стаканчики погрузите соответственно цинковую и медную пластинки. Соедините стаканчики электролитическим мостиком 2 — стеклянной трубкой, наполненной насыщенным раствором хлорида калия с агар-агаром. С помощью зажимов-«крокодильчиков» соедините пластинки с клеммами гальванометра 3. По отклонению стрелки гальванометра определите наличие тока в цепи.

Определите катод и анод химического источника тока. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, суммарное уравнение процесса, протекающего в гальваническом элементе.

2. Гальванический элемент Вольта (рис. 62).

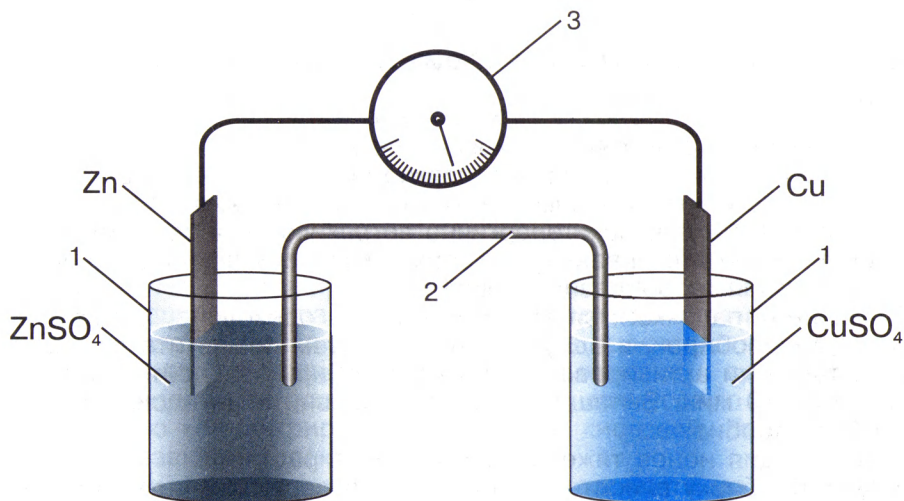


Рис. 61. Гальванический элемент Даниэля—Якоби

В стеклянный сосуд 1, снабженный крышкой 2 с газоотводной трубкой 3, налейте 10%-ный раствор серной кислоты до половины объема сосуда и погрузите два электрода 4 — цинковый и медный. Лист фильтровальной бумаги 5 смочите раствором иодида натрия и капните на него несколько капель раствора крахмала. С помощью зажимов-«крокодильчиков» соедините провода 6 с электродами, свободные концы проводов прижмите к фильтровальной бумаге. Что при этом происходит? Как объяснить полученный результат?

Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих на электродах, а также суммарное уравнение реакции, идущей в гальваническом элементе при его работе.

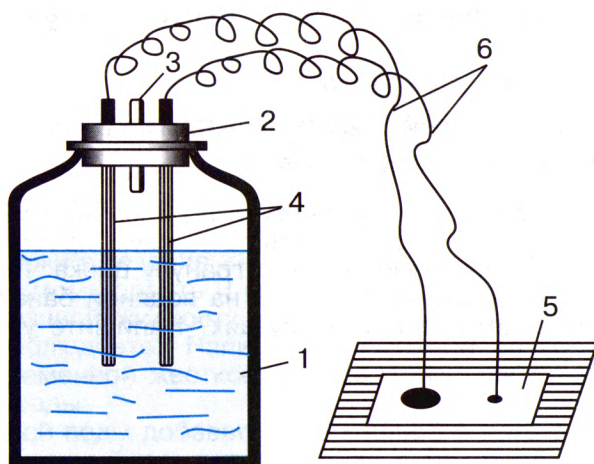


Рис. 62. Гальванический элемент Вольта

Практическая работа 10

Адсорбционные и восстановительные свойства углерода

1. Адсорбция органического красителя из раствора.

Половину пробирки заполните светло-розовым раствором фуксина. Добавьте в пробирку измельченную таблетку активированного угля и, закрыв отверстие пальцем, энергично встряхивайте в течение нескольких минут. После отстаивания раствора отметьте исчезновение окраски.

2. Адсорбция газообразных веществ.

Стеклянной палочкой, слегка смоченной в одеколоне, коснитесь доньшка двух пробирок, в одну из которых затем поместите две измельченные таблетки активированного угля. Пробирки закройте пробками и оставьте на 10 мин. Вытащите пробки и сравните интенсивность запаха в обеих пробирках.

3. Адсорбция ионов тяжелых металлов из раствора.

В одну пробирку внесите 1 мл 0,1%-ного раствора нитрата свинца и добавьте несколько капель 2%-ного раствора иодида калия. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

В другую пробирку налейте 5 мл такого же раствора нитрата свинца, добавьте одну таблетку измельченного активированного угля и энергично встряхивайте в течение 2—3 мин. Отфильтруйте 1—2 мл жидкости в чистую пробирку через складчатый фильтр и добавьте к фильтрату несколько капель раствора иодида калия. Сравните результаты двух опытов.

4. В пробирку поместите около 0,5 г порошка оксида меди(II) и двукратное по объему количество активированного угля. Пробирку закрепите в штативе наклонно и нагрейте в пламени газовой горелки. При этом содержимое пробирки сильно раскаляется. После 10—12-минутного прокаливании дайте смеси остыть и высыпьте на лист белой бумаги. Отметьте цвет порошка и обратите внимание на красноватый налет на стенках пробирки. Напишите уравнение реакции.

Практическая работа 11

Взаимодействие алюминия или цинка с растворами кислот и щелочей

В две пробирки налейте по 2 мл 10%-ных растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. В каждую пробирку внесите по кусочку алюминиевой проволоки или гранулу цинка. При необходимости подогрейте содержимое пробирок на водяной бане. Что наблюдаете? Какой газ выделяется в обоих случаях? Напишите уравнения реакций.

Получение аммиака и изучение его свойств

В сухую пробирку поместите около 1 г кристаллического сульфата аммония и столько же порошка гидроксида кальция (гашеной извести). Содержимое тщательно перемешайте стеклянной палочкой. Отметьте появление запаха аммиака.

Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и наклонно закрепите в лапке штатива. Конец газоотводной трубки опустите в пробирку с 5—6 мл дистиллированной воды. Пробирку со смесью соли аммония и щелочи нагревайте в пламени горелки в течение 4—5 мин, пропуская образующийся аммиак в воду. *Не прекращая нагревания*, оставьте пробирку с водным раствором аммиака, а к срезу газоотводной трубки поднесите поочередно влажную лакмусовую бумажку и ватку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Полученный водный раствор аммиака разделите на три пробирки. В первую добавьте 1—2 капли раствора фенолфталеина. На присутствие каких ионов указывает изменение окраски индикатора? Напишите уравнение электролитической диссоциации гидрата аммиака.

Во вторую пробирку добавьте 5—6 капель бромной воды, в третью — 1—2 капли водного раствора перманганата калия. При необходимости подогрейте содержимое пробирок на водяной бане. Наблюдайте за изменением окраски реагентов. Какие свойства аммиак проявляет при взаимодействии с окислителями? Напишите уравнения реакций, учитывая, что аммиак восстанавливается до свободного азота.

Получение жесткой воды и изучение ее свойств. Устранение временной и постоянной жесткости воды

1. Временная жесткость воды.

В пробирку внесите 5—6 мл известковой воды и пропускайте углекислый газ из аппарата Киппа до растворения образовавшегося вначале осадка. Какая соль образуется в растворе? Какой тип жесткости воды определяет присутствие этой соли? Напишите уравнения реакций.

Разлейте полученный раствор в две пробирки. В одну добавьте несколько капель раствора мыла. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции, условно приняв раствор мыла за стеарат натрия.

Содержимое другой пробирки в течение 2—3 мин прокипятите в пламени горелки, дайте содержимому остыть и отстояться. Осторожно отберите пипеткой 1 мл прозрачной жидкости и добавьте несколько капель раствора мыла. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции, описывающей устранение временной жесткости воды кипячением.

2. Постоянная жесткость воды.

К 5—6 мл дистиллированной воды добавьте 2—3 капли 5%-ного раствора хлорида кальция. Полученный раствор разлейте в три пробирки

(1, 1 и 3—4 мл соответственно). В первую добавьте несколько капель раствора мыла. Отметьте происходящие изменения. Напишите уравнение реакции.

Содержимое второй пробирки в течение 2—3 мин прокипятите в пламени горелки, охладите и добавьте раствор мыла. Сделайте вывод, можно ли устранить постоянную жесткость воды кипячением.

К содержимому третьей пробирки добавьте несколько капель 5%-ного раствора карбоната натрия. Отметьте образование осадка. Напишите уравнение соответствующей реакции. Отфильтруйте некоторое количество жидкости в чистую пробирку и добавьте несколько капель раствора мыла. Сделайте вывод.

Практическая работа 14

Получение комплексных соединений меди с органическими и неорганическими лигандами и исследование их свойств

1. Получение гексацианоферрата меди(II).

В пробирку внесите 2 мл раствора сульфата меди(II) и добавьте равный объем раствора гексацианоферрата(II) калия (желтой кровяной соли). Отметьте цвет выпавшего осадка. Напишите уравнение реакции.

2. Получение комплексного тиосульфата меди(I).

Внесите в пробирку 1 мл раствора сульфата меди(II) и добавьте равный объем раствора иодида калия. Отметьте выпадение осадка иодида меди(I) и окрашивание раствора в желтый цвет. Для того чтобы выделившийся иод не влиял на получение комплексного соединения, в пробирку по каплям добавляйте раствор сульфита натрия до исчезновения окраски раствора.

В пробирку с иодидом меди(I) добавьте раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до полного растворения осадка. Напишите уравнения всех реакций, учитывая, что координационное число катиона Cu^+ равно двум.

3. К 2 мл раствора гидроксида натрия добавьте 10—15 капель раствора сульфата меди(II) до образования голубого осадка гидроксида меди(II). К полученному осадку прилейте водный раствор глицерина. Наблюдайте растворение осадка и изменение цвета раствора. Напишите уравнение реакции. Как называют комплексные соединения, не имеющие внешней сферы? Как называют лиганды, образующие с центральным ионом-комплексообразователем две связи?

4. Получите осадок гидроксида меди(II) так, как описано в предыдущем опыте. Добавьте к осадку раствор тартрата калия-натрия (двойная соль винной кислоты $\text{KOOC}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{COONa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, так называемая сегнетова соль). Добейтесь полного растворения осадка. Отметьте цвет образующегося раствора. Напишите уравнения протекающих реакций. Полученный реактив называют *фелинговой жидкостью* и применяют в аналитической химии для обнаружения в растворе альдегидов и восстанавливающих сахаров.

К полученной фелинговой жидкости добавьте 10 капель раствора глюкозы и слегка нагрейте на водяной бане. Реактив Фелинга является мягким селективным окислителем, превращающим альдегидную группу в карбоксильную. Отметьте выпадение осадка, укажите его цвет. Что представляет собой образующийся осадок?

Практическая работа 15

Получение и исследование свойств оксидов серы, углерода и фосфора

1. Получение и свойства оксида серы(IV).

В круглодонную колбу или пробирку внесите 2/3 объема кристаллического сульфита натрия и добавьте 1 мл 20%-ной серной кислоты. Колбу быстро закройте пробкой с газоотводной трубкой. Выделяющийся оксид серы(IV) пропускайте в пробирку с дистиллированной водой в течение 5—6 мин (рис. 63). При уменьшении тока газа содержимое колбы слегка подогрейте газовой горелкой. Отставьте пробирку с раствором сернистой кислоты *до окончания нагревания*, чтобы жидкость не перебросило в реакционную колбу.

Осторожно определите по запаху выделение сернистого газа.

Напишите уравнения реакций серной кислоты с сульфитом натрия, оксида серы(IV) с водой и ступенчатой диссоциации сернистой кислоты. С помощью стеклянной палочки нанесите одну каплю раствора полученного раствора на полоску универсальной индикаторной бумаги. По шкале окраски определите pH раствора.

К раствору сернистого газа добавьте 2—3 капли 10%-ной соляной кислоты. Как смещается равновесие электролитической диссоциации сернистой кислоты?

Содержимое пробирки разделите на три части.

К первой части добавьте 1 мл раствора сульфида натрия. Отметьте помутнение раствора за счет выделяющейся серы. Сделайте вывод об окислительных свойствах оксида серы(IV).

Ко второй части раствора сернистого газа добавьте 2 капли аптечной настойки иода, к третьей части — 2 капли раствора перманганата калия. Сделайте вывод о восстановительных свойствах оксида серы(IV) и сернистой кислоты.

Напишите уравнения всех проведенных реакций.

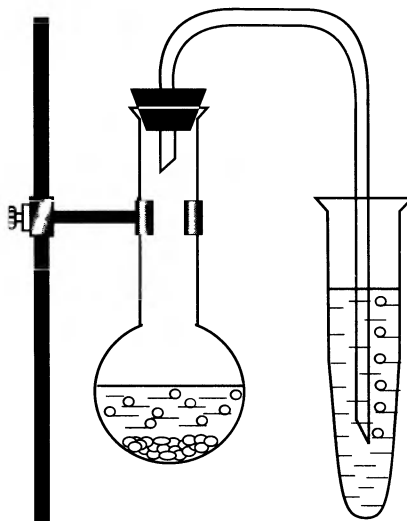


Рис. 63. Прибор для получения оксида серы(IV) и оксида углерода(IV)

2. Получение и свойства оксида углерода(IV) (см. рис. 63).

В круглодонную колбу или пробирку внесите 2—3 небольших кусочка мрамора и добавьте 2—3 мл 20%-ной соляной кислоты. Колбу быстро закройте пробкой с газоотводной трубкой. Конец трубки поочередно опускайте в пробирки:

а) со свежеприготовленной известковой водой (наблюдайте помутнение и последующее осветление раствора);

б) с раствором силиката натрия;

в) с дистиллированной водой с добавлением 2 капель нейтрального раствора лакмуса (или полоской синей лакмусовой бумаги).

г) Заполните пустую пластиковую бутылку объемом 250 мл оксидом углерода(IV) методом вытеснения воздуха. Затем налейте в нее 8—10 мл 3%-ного раствора гидроксида натрия и плотно закройте крышечкой. Слегка покачивая колбу, отметьте, как деформируется бутылка. Объясните почему.

Запишите уравнения всех проведенных реакций.

3. Получение и свойства оксида фосфора(V).

В ложке для сжигания веществ подожгите немного порошка красного фосфора (опыт проводите в вытяжном шкафу!) и опустите в стакан объемом 500 мл, в котором содержится 20 мл воды. (Ложечку держите над водой!) Стакан прикройте керамической плиткой. Наблюдайте появление белого тумана. По окончании горения выньте ложечку, содержимое стакана перемешайте, жидкость разделите на четыре пробирки. В первую добавьте несколько капель лакмуса, метилоранжа или универсального индикатора, во вторую — 10 капель раствора карбоната натрия, в третью — 5 капель раствора нитрата серебра, в четвертую — 10 капель хлорида кальция.

Опишите наблюдаемые в пробирках изменения, сделайте выводы, запишите уравнения реакций.

Практическая работа 16

Качественные реакции на катионы и анионы

1. В четыре пробирки внесите по 5—7 капель растворов галогенидов натрия: фторида, хлорида, бромида и иодида. В каждую пробирку добавьте по 2 капли раствора нитрата серебра. Сравните результаты опыта в каждой пробирке. В первую пробирку добавьте 3 капли раствора нитрата кальция.

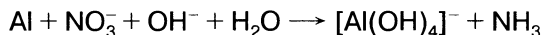
Опишите аналитический эффект каждой реакции, запишите уравнения соответствующих реакций.

2. В три пробирки внесите по 5—7 капель растворов сульфата натрия, сульфита натрия и сульфида натрия. В первую добавьте 2—3 капли раствора хлорида бария, во вторую — 3 капли концентрированной соляной кислоты, в третью — 2 капли раствора нитрата свинца. К отверстию второй пробирки поднесите влажную лакмусовую бумагу, определите по запаху выделение газа.

Отметьте аналитический эффект каждой реакции, запишите уравнения.

3. В пробирку налейте 1 мл 10%-ного раствора нитрата натрия, добавьте 1 мл 25%-ного раствора гидроксида натрия. В раствор поместите кусочек алюминия. К отверстию пробирки поднесите влажную полоску универсальной индикаторной бумаги. Отметьте изменение окраски индикатора.

В сильнощелочной среде алюминий восстанавливает нитрат-анион по следующей схеме:



Запишите молекулярное уравнение проведенной реакции, расставьте коэффициенты. Какая параллельная реакция может протекать в данной реакционной системе?

4. В пробирку внесите 5 капель раствора фосфата натрия и добавьте 2 капли раствора нитрата серебра. Запишите наблюдаемый эффект и уравнение реакции.

5. К 10 каплям раствора карбоната натрия добавьте 3 капли соляной кислоты. Какой газ выделяется? Запишите уравнение реакции.

6. К 1 мл раствора силиката натрия добавьте 2—3 капли соляной кислоты. Образующийся студневидный осадок растворите постепенным добавлением к нему раствора гидроксида натрия. Запишите уравнения протекающих реакций.

7. Нихромовую проволоку с петлей на конце погрузите в концентрированную соляную кислоту, выньте и прокалите в пламени горелки до полного исчезновения окраски пламени.

Прокаленную проволоку поочередно погружайте в анализируемые растворы хлорида калия, хлорида натрия, сульфата лития, хлорида кальция, нитрата стронция, нитрата бария и вносите в бесцветное пламя газовой горелки. Наблюдайте окраску пламени, вызванную наличием катионов щелочных и щелочно-земельных металлов. Каждый раз перед внесением определенного катиона очищайте проволоку погружением в соляную кислоту с последующим прокаливанием.

8. В пробирку внесите 5—7 капель раствора хлорида кальция и 2—3 капли раствора оксалата аммония. К полученному осадку добавьте 5 капель концентрированной соляной кислоты. Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций.

9. В пробирку внесите 5 капель раствора хлорида бария, 3 капли раствора ацетата натрия и 3 капли раствора дихромата калия. Каков состав выпавшего осадка? Объясните, почему в осадок выпадает не дихромат, а хромат бария. Какова роль ацетата натрия в этой реакции? Запишите уравнение протекающей реакции.

10. На бумажный фильтр нанесите каплю раствора органического красителя ализарина С, каплю раствора сульфата алюминия и каплю 10%-ного раствора аммиака. Наблюдается образование красно-розового пятна комплексного соединения ализарина с катионом алюминия — алюминиевого лака. При высушивании пятна над пламенем окраска лака становится более яркой.

В реакцию с ализарином вступает гидроксид алюминия, который образуется под действием раствора аммиака. Напишите уравнение этой реакции.

11. В две пробирки внесите по 5 капель раствора соли Мора (или свежеприготовленного раствора железного купороса). В одну добавьте 3 капли раствора гидроксида натрия, в другую — одну каплю раствора красной кровяной соли. Отметьте постепенное изменение цвета осадка в первой пробирке. Запишите уравнения реакций.

В три пробирки внесите по 5 капель раствора хлорида железа(III). В первую добавьте три капли раствора гидроксида натрия, во вторую — одну каплю раствора желтой кровяной соли, в третью — одну каплю раствора роданида аммония. Отметьте окраску содержимого пробирок. В третью пробирку по каплям добавляйте раствор фторида натрия до полного исчезновения окраски. Почему это происходит? Напишите уравнения всех проведенных реакций.

12. В пробирку внесите 5 капель 1%-ного раствора сульфата меди(II) и 2 капли желтой кровяной соли. Запишите наблюдаемый эффект и уравнение реакции.

13. В пробирку внесите 5 капель раствора хлорида хрома(III). Добавляйте по каплям 10%-ный раствор гидроксида натрия до полного растворения образующегося вначале осадка гидроксида хрома(III). К полученному раствору добавьте 5—6 капель 3%-ного раствора пероксида водорода и нагревайте смесь на водяной бане до перехода изумрудно-зеленой окраски в желтую. Раствор охладите. Докажите образование в растворе хромат-аниона добавлением нескольких капель раствора хлорида бария. Напишите уравнения всех проведенных реакций.

14. В пробирку внесите порошок оксида свинца(IV) (на кончике шпателя), добавьте 5—7 капель концентрированной азотной кислоты и одну каплю раствора сульфата марганца. Содержимое пробирки нагрейте на кипящей водяной бане и дайте отстояться. Отметьте цвет раствора над осадком.

Расставьте коэффициенты в схеме проведенной реакции:



Ответы на расчетные задачи

- § 1. 3. а) 0; б) $6,22 \cdot 10^{23}$; в) $1,204 \cdot 10^{24}$. 4. $2,409 \cdot 10^{27}$ Al^{3+} ; $3,613 \cdot 10^{27}$ SO_4^{2-} .
8. 1,57. 10. 2,793; 81 г/моль. 11. 78 кг SO_2 .
§ 2. 1. 38,6% К; 13,9% N; 47,5% O. 2. 2,176 кг. 3. 1200 кг. 4. 226 т H_2SO_4 .
5. SO_3 . 6. 3,15. 7. $w = 10\%$; $c_m = 0,621$ моль/л; $N = 1,242$ моль/л; $T = 0,108$ г/мл.
8. $w = 4,27\%$; $c_m = 0,280$ моль/л; $N = 0,560$ моль/л; $T = 0,0448$ г/мл.
9. 64,1 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. 10. 9,87% HCl.
§ 3. 5. $Z = +2$; $A = 4$.
§ 4. 3. 63,56. 4. 5,9% ^6Li ; 94,1% ^7Li . 6. 0,115 а.е.м.; $1,916 \cdot 10^{-28}$ кг.
8. $1,19 \cdot 10^{-12}$ Дж/нуклон; 7,46 МэВ.
§ 5. 1. $1,43 \cdot 10^{-12}$ м.
§ 15. 5. 3400 кДж/моль. 6. 95,6% CaCO_3 . 7. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
§ 16. 1. 129,00 кДж; 2. а) 176 кДж; б) – 606 кДж; в) – 81 кДж. 3. а) – 41,2 кДж; б) – 156,2 кДж; в) – 234,7 кДж; г) 172,5 кДж. 4. а) $\Delta G^\circ = 17,97$ кДж; б) $\Delta G^\circ = 123,3$ кДж; в) $\Delta G^\circ = 67,22$ кДж. 5. – 246,65 кДж. 6. – 103 кДж/моль. 8. $\Delta S^\circ = 214,4$ Дж/К.
§ 17. 1. В 12 раз. 2. $v_2 = v_1 = 0,08$ моль/л·мин. 3. Увеличится в 27 раз. 4. В 25 раз. 5. В третьем стакане скорость максимальна; в первом стакане выделится больше водорода. 6. 10 мин. 7. 0,02 моль/л·мин. 9. 99,6 кДж/моль.
§ 18. 4. $7,9 \cdot 10^{11}$.
§ 19. $[\text{C}] = 1,2$ моль/л; $[\text{D}] = 2,4$ моль/л. 2. а) 0,5 моль/л; б) 1 моль/л; в) 0,0446 моль/л. 3. $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,34$ моль/л; $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,4$ моль/л. 6. Скорость прямой реакции увеличится в 625 раз, скорость обратной реакции увеличится в 25 раз. 8. Влево. 9. Влево. 10. $[\text{HI}] = 0,96$ моль/л; $[\text{I}_2] = 0,02$ моль/л; $[\text{H}_2] = 1,52$ моль/л.
§ 20. 1. 0,50 моль/л Na^+ ; 0,25 моль/л SO_4^{2-} .
§ 23. 5. 0,55 г $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. 6. 78% Cu. 7. 41 с. 8. 1,14 мкм.
§ 24. 2. 874 000 Кл. 3. 1,2 В.
§ 25. 3. 45,32% H_2O ; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. 4. $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, малахит. 5. $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, криолит. 6. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, горькая соль. 7. $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$, дигидрофосфат кальция.
§ 26. 2. 12,8 г Cu. 4. 187 г ZnSO_4 . 5. 8,04 Hg. 6. 1,82 г Au. 7. 3,71 г $\text{Zn}(\text{OH})_2$.
8. 8,6 г смеси; 65,1% Si; 34,9% Mg.
§ 27. 2. 297 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 3. 41,2% Si; 29,4 C; 29,4% CaCO_3 . 4. 20% H_2 ; 80% O_2 . 5. 14 м³ Cl_2 . 6. 0,1 моль/л CuSO_4 . 7. 0,82% H_2SO_3 .
§ 28. 1. P_2O_5 . 2. $D_H = 28,86$. 3. 15,6 кг. 4. 60% CO; 40% O_2 . 5. 10,8% O_2 ; 15,4% NO_2 ; 73,8% N_2 . 6. 55,1% Cs_2CO_3 ; 44,9% CsHCO_3 . 7. CS_2 .
§ 29. 4. 18,14%. 5. 5,29% H_2SO_3 . 6. 46,15% Mg. 7. 2,36 г NaCl.
§ 30. 5. 0,3% NaOH. 6. 5,5% NaOH. 7. 113 г. 8. CH_3NH_2 . 9. 67,5% Al; 32,5% Zn. 10. 73,86% K; 26,14% Na.

§ 31. 7. 23,4 г $\text{Al}(\text{OH})_3$; 0,870 моль/л K_2SO_4 ; 0,145 моль/л $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. **8.** 12 кг NaOH .

§ 32. 3. 11,97 л C_6H_6 . **4.** $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. **5.** 3 кг кокса в избытке; 16 кг CaC_2 ; 5,6 м³ C_2H_2 . **7.** 96% Cu . **8.** 18,9% NaHCO_3 .

§ 33. 1. Ca . **2.** 2,07%. **3.** 1,35 г H_2O . **4.** 40,27%. **5.** C_4H_8 . **6.** 19,47 л. **7.** 66,7% одного газа, 33,3% второго газа.

§ 34. 2. 1,04 л Cl_2 . **3.** 16,1 г HgCl_2 . **4.** 18,75% H_2 ; 43,75% Cl_2 ; 37,5% HCl . **5.** 14,12% C ; 2,35% H ; 83,53% Cl . **6.** 53,5% NaCl . **7.** 21,72% CaCl_2 ; $1,68 \cdot 10^{23}$ Ca^{2+} ; $3,36 \cdot 10^{23}$ Cl^- .

§ 35. 1. 67 А. **2.** Уменьшится в 1,53 раза. **3.** C_3H_8 , $D_B = 1,52$. **4.** $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. **5.** 50% O_3 .

6. $D_O = 1,625$. **7.** $w(\text{O}_2) = 50\%$; $w(\text{O}_3) = 50\%$; $\varphi(\text{O}_2) = 60\%$; $\varphi(\text{O}_3) = 40\%$.

§ 36. 1. 985,6 м³. **2.** 8,89% SO_2 ; 11,11% O_2 ; 8,89% SO_3 ; 71,11% N_2 . **3.** 2,88 г S . **4.** NaHSO_3 . **5.** 74,6% KHSO_4 ; 25,4% K_2SO_4 . **6.** 45% Al_2S_3 ; 55% FeS . **7.** $w = 7,8\%$; $c_m = 0,52$ моль/л; $N = 1,04$ моль/л; $T = 0,08346$ г/мл. **8.** 2,69%.

§ 37. 1. $\varphi(\text{H}_2) = 97,9\%$; $\varphi(\text{M}_2) = 2,1\%$. **2.** 16,7% H_2 ; 50,0% N_2 ; 33,3% NH_3 . **3.** 34,78% Cu ; 65,22% CuO ; 15,65 л раствора HNO_3 . **6.** 2,52 л N_2 ; 0,625 н NaNO_2 ; 0,375 н NaCl . **7.** 34% NaNO_3 ; 66% NaCl ; 29,5% NaNO_2 ; 70,5 NaCl . **8.** 11,7%. **9.** 59,9%.

§ 38. 1. 10,88 г CaHPO_4 . **2.** 29,8% CaHPO_4 ; 25,6% $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; 44,6% CaSO_4 . **3.** 21,4% H_3PO_4 . **4.** 11,61% Na_2HPO_4 ; 10,36% NaH_2PO_4 . **5.** 46,3% K_2CO_3 ; 53,7% Na_2CO_3 . **6.** KNO_3 ; 0,246%, 0,0271 моль/л; KH_2PO_4 ; 0,246%, 0,0201 моль/л; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 0,985%, 0,0667 моль/л.

§ 39. 1. 2,9 л CO . **2.** 70,4% CaCO_3 ; 29,6% MgCO_3 . **3.** 75% CO ; 25% CO_2 . **4.** 95,45%; 534 м³ CO_2 . **5.** 75%. **6.** 38,6% C_2H_6 ; 61,4% C_3H_8 ; 87,4 г NaHCO_3 ; 25,4 г NaCO_3 .

§ 40. 1. 8,4 г. **3.** 876 кг SiO_2 ; 349 кг Na_2CO_3 ; 214 кг CaCO_3 . **4.** 56 г Si ; 504 мл раствора NaOH . **5.** 1,12 л CO_2 ; 2,88% $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 0,185 моль/л $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

§ 41. 1. 10 м³ H_2 ; 2 ч. **2.** 55,7 кг CaH_2 . **3.** 20,2 г. **4.** 67,5% Al ; 32,5% Zn . **6.** 43%.

§ 42. 2. 1,5 ч. **3.** 3,84 г Cu . **4.** 86,6% Al ; 34% Zn ; 10,0% Mg . **5.** 1600 кДж/моль. **7.** 70% Al_2O_3 . **8.** $\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

§ 43. 1. 46,3% Fe . **2.** 6,58 г Mg . **6.** 37,8 мл раствора HNO_3 . **7.** 3,528 т.

§ 44. 1. 79% KMnO_4 . **2.** 33,6 мл SO_2 . **4.** 71 г AgNO_3 . **5.** 7,22 г Cu ; 0,444 моль/л FeSO_4 . **6.** $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Оглавление

Введение	3
§ 1. Предмет химии. Некоторые основные понятия и законы . . .	—
§ 2. Измерение веществ	9
Глава 1. Строение атома	18
§ 3. Строение атома	—
§ 4. Строение атомного ядра. Изотопы. Ядерные реакции	23
§ 5. Состояние электрона в атоме	30
§ 6. Строение электронных оболочек атомов	37
§ 7. Периодический закон и строение атома. Современные пред- ставления о периодичности свойств элементов	43
Глава 2. Строение вещества	49
§ 8. Понятие химической связи. Металлическая и ионная связь . .	—
§ 9. Ковалентная связь. Метод валентных связей	57
§ 10. Метод молекулярных орбиталей	64
§ 11. Основные типы межмолекулярного взаимодействия. Единая природа химической связи	69
§ 12. Комплексные соединения	76
§ 13. Пространственное строение молекулярных частиц	85
§ 14. Растворы и дисперсные системы	92
Глава 3. Химические реакции	100
§ 15. Классификация химических реакций	—
§ 16. Термодинамика химических реакций	110
§ 17. Скорость химических реакций	126
§ 18. Катализ	138
§ 19. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие . .	144
§ 20. Электролитическая диссоциация	152
§ 21. Гидролиз	161
§ 22. Окислительно-восстановительные реакции	171
§ 23. Электрохимические процессы	191
§ 24. Практическое значение электрохимии	205
Глава 4. Классификация и свойства неорганических и органических веществ	216
§ 25. Классификация неорганических веществ	—
§ 26. Получение и свойства металлов	222
§ 27. Получение и свойства неметаллов	227
§ 28. Получение и свойства оксидов	232
§ 29. Неорганические и органические кислоты	236
§ 30. Неорганические и органические основания	241
§ 31. Амфотерные неорганические и органические вещества	246
§ 32. Генетическая связь между классами неорганических и органи- ческих веществ	251

Глава 5. Химия элементов	257
§ 33. Водород	—
§ 34. Галогены	267
§ 35. Кислород	277
§ 36. Сера и ее соединения	281
§ 37. Азот и его соединения	294
§ 38. Фосфор и его соединения	308
§ 39. Углерод и его соединения	315
§ 40. Кремний и его соединения	323
§ 41. Химия <i>s</i> -элементов металлов	327
§ 42. Алюминий и его соединения	338
§ 43. Химия <i>d</i> -элементов на примере железа	345
§ 44. Химия некоторых других <i>d</i> -элементов	352
Глава 6. Химический практикум	366
Практическая работа 1. Определение молярной массы оксида углерода(IV)	—
Практическая работа 2. Определение молярной массы эквивалента металла	367
Практическая работа 3. Очистка воды фильтрованием и дистилляцией	368
Практическая работа 4. Очистка сульфата меди(II) перекристаллизацией	370
Практическая работа 5. Получение и исследование свойств комплексной соли сульфата тетраамминмеди(II)	—
Практическая работа 6. Получение и коагуляция золя серы из тиосульфата натрия	371
Практическая работа 7. Приготовление растворов различной концентрации	—
Практическая работа 8. Определение концентрации кислоты титрованием	—
Практическая работа 9. Составление гальванических элементов	372
Практическая работа 10. Адсорбционные и восстановительные свойства углерода	374
Практическая работа 11. Взаимодействие алюминия или цинка с растворами кислот и щелочей	—
Практическая работа 12. Получение аммиака и изучение его свойств	375
Практическая работа 13. Получение жесткой воды и изучение ее свойств. Устранение временной и постоянной жесткости воды	—
Практическая работа 14. Получение комплексных соединений меди с органическими и неорганическими лигандами и исследование их свойств	376
Практическая работа 15. Получение и исследование свойств оксидов серы, углерода и фосфора	377
Практическая работа 16. Качественные реакции на катионы и анионы	378
Ответы на расчетные задачи	381

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

<div>Катион</div> <div>Анион</div>	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Cr ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	
OH ⁻	—	—	P	P	H	H	M	P	H	H	H	H	—	H	H	—	H	H	H	H	H	H	H	H
F ⁻	P	P	P	P	P	H	H	M	M	P	H	H	P	P	P	—	H	P	H	H	P	P	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	H	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	—	H	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P
S ²⁻	P	—	P	P	—	—	H	P	—	H	H	H	H	H	H	H	—	—	H	H	—	H	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	—	—	H	H	H	M	H	H	—	—	H	H	—	H	H	H
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	M	H	P	P	H	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	—	—	H	H	—	—	H	—	H	H	H	—	—	—	H	H	—	H	H	H
SiO ₃ ²⁻	H	—	P	P	—	—	H	H	—	—	H	—	H	H	H	—	H	—	H	H	—	H	H	H
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H	P	P	P	P	P	P

P – растворимые
(больше 1г в 100г воды);

M – малорастворимые
(от 0,1 до 1г в 100г воды);

Н – нерастворимые
(меньше 0,1г в 100 г воды);

☐ – разлагаются водой
или не существуют

← Восстановительная способность ←																							
+nē E ⁰ , В	Li	K	Ba	Ca	Na	La	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Au	E ⁰ , В +nē
	-3,04	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,52	-2,36	-1,66	-1,18	-0,76	-0,74	-0,44	-0,40	-0,28	-0,26	-0,14	-0,13	0,00	+0,34	+0,80	+0,85	+1,52	
	Li ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	La ³⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Au ³⁺	
→ Окислительная способность →																							



ПРОСВЕЩЕНИЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО

Учебники для школ естественно - научного профиля:

О. С. Gabrielyan, И. Г. Oстроумов,
А. А. Карцова
Органическая химия. 10 класс

О. С. Gabrielyan и др.
Общая химия. 11 класс

- реализуют профильный уровень содержания образования
- предлагают широкое использование дедуктивного подхода в профильном обучении химии
- обеспечивают преемственность между основной и старшей ступенями обучения
- содержат богатый фактический материал
- могут быть использованы абитуриентами при подготовке в вуз

