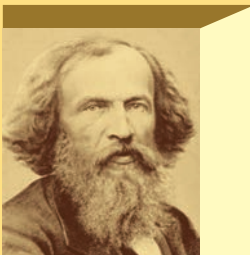




А.А. Карцова
А.Н. Лёвкин



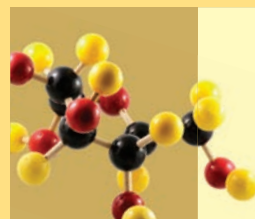
ХИМИЧЕСКИЙ ЛИЦЕЙ



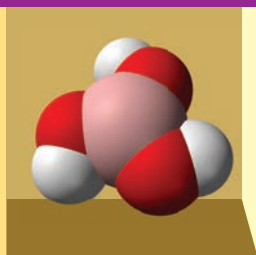
ХИМИЯ



11



УГЛУБЛЁННЫЙ УРОВЕНЬ



А Л Г О Р И Т М У С П Е Х А
ХИМИЧЕСКИЙ ЛИЦЕЙ

А.А. Карцова, А.Н. Лёвкин



ХИМИЯ

11 класс

Углублённый уровень

**Учебное пособие для учащихся
общеобразовательных организаций**

2-е издание, переработанное



Москва
Издательский центр
«Вентана-Граф»
2016

Карцова А.А.

К21 Химия : 11 класс : углублённый уровень : учебное пособие для учащихся общеобразовательных организаций / А.А. Карцова, А.Н. Лёвкин. — 2-е изд., перераб. — М. : Вентана-Граф, 2016. — 384 с. : ил. — (Химический лицей).
ISBN 978-5-360-08001-5

Учебник входит в систему учебно-методических комплектов «Алгоритм успеха», предназначен для изучения химии на углублённом уровне. В учебнике содержится дополнительная информация по неорганической химии и общей химии, а также темы проектно-исследовательской деятельности обучающихся. В учебнике помещены практикум, включающий лабораторные опыты и практические работы, и приложения справочного содержания.

Соответствует федеральному государственному образовательному стандарту среднего общего образования (2012 г.).

ББК 24я72

Условные обозначения



Дополнительная информация в тексте параграфа



Дополнительный материал, содержащий интересные факты и сведения



Вопросы и задания, для ответа на которые достаточно изучить материал параграфа



Вопросы и задания, для ответа на которые требуется изучение дополнительной информации в тексте параграфа



Вопросы и задания, для выполнения которых необходимо привлечение других источников информации или более глубокое размышление



Химический эксперимент



Творческие работы



Темы исследовательских проектов

© Карцова А.А., Лёвкин А.Н., 2012
© Издательский центр «Вентана-Граф», 2012
© Карцова А.А., Лёвкин А.Н., 2013,
с изменениями
© Издательский центр «Вентана-Граф»,
2013, с изменениями

Предисловие

Дорогие друзья!

В этом учебном году вы завершаете изучение школьного курса химии. Вам предстоит более основательно познакомиться с её законами, свойствами химических элементов и их соединений, условиями осуществления химических процессов и овладеть умением на основе изученных закономерностей предсказать, в каком направлении пойдёт та или иная химическая реакция. Специальные разделы учебника посвящены рассмотрению с единых позиций вопросов неорганической и органической химии: классификация реакций, гидролиз, биологически активные неорганические и органические соединения и др.

Учебник начинается с повторения на более углублённом уровне теории строения атома и периодического закона Д.И. Менделеева, типов химических связей и кристаллических решёток. Ведь именно это определяет свойства веществ, а значит, и возможные пути их использования. Таким образом, одна из основных идей данного учебника — установить связь строения вещества с его свойствами. Для более наглядного восприятия значительная часть изложенного материала систематизирована в виде схем и таблиц с соответствующими пояснениями. Разделы, посвящённые обобщению свойств металлов и неметаллов, достаточно объёмны. По рекомендации учителя можно акцентировать своё внимание на конкретной информации.

После каждого параграфа, как и в учебнике 10 класса по органической химии, сформулированы основные выводы и выделены ключевые понятия. Вопросы и задания разного уровня сложности помещены в конце параграфа и помогут вам проверить свои знания. Внутри некоторых параграфов помещается информация, выделенная специальным шрифтом и отмеченная соответствующими значками.

Так же, как и в учебнике для 10 класса, после некоторых параграфов предложены темы работ, которые вы можете осуществлять индивидуально или вместе с одноклассниками, объединившись в творческие группы. Предлагаемые работы могут быть выполнены в виде сообщений, докладов, рефератов и др. Для их подготовки используйте различные источники информации, в том числе и Интернет. Результаты работы рекомендуем представить в виде мультимедийной презентации.

Кроме того, авторы учебника предлагают вам принять участие в проектной деятельности. После некоторых глав приведены темы проектов, над которыми вы можете работать в течение учебного года по мере освоения курса химии.

Все важные понятия и термины, суть которых раскрывается в тексте параграфа, выделены жирным шрифтом. Курсивом отмечены новые понятия, которые в учебнике встречаются впервые, либо те, на которые следует обратить особое внимание.

В заключительной части учебника содержатся лабораторные опыты и практические работы разного уровня сложности, позволяющие глубже понять обсуждаемые в теоретическом курсе химические реакции. Грамотное выполнение химического эксперимента возможно при строгом соблюдении техники безопасности, основы которой даны перед описанием лабораторных работ.

Будем признательны за пожелания и замечания по содержанию и оформлению учебника. Наш электронный адрес [http://andgray@yandex.ru](mailto:andgray@yandex.ru). Успехов вам в освоении удивительно увлекательной химической науки и в выборе будущей профессии!

Авторы

§ 1. Строение атомов.

Электронные конфигурации атомов

Атом, химический элемент, изотопы

«Наше проникновение в мир атомов, до сих пор скрытых от глаз человека, несомненно, является смелым предприятием, которое можно сравнить с великими, полными открытий кругосветными путешествиями и дерзкими исследованиями астрономов, проникших в глубины мирового пространства» (Н. Бор).

С конца XIX в. началось открытие *субатомных частиц**. В 1897 г. английский физик Джозеф Томсон открыл *электрон* — частицу, являющуюся носителем наименьшего в природе отрицательного заряда. В 1913 г. был открыт *протон*, а в 1932 г. — *нейтрон*. Таким образом было доказано сложное строение атома.

Представления о строении атома развивались в течение первых двух десятилетий XX в. в результате работ английского физика Эрнеста Резерфорда (1871–1937), датского физика Нильса Бора (1885–1962), немецкого физика-теоретика Вернера Гейзенберга (1901–1976), австрийского физика-теоретика Эрвина Шрёдингера (1887–1961), французского физика Луи де Бройля (1892–1987) и других выдающихся учёных.

В 1911 г. Э. Резерфорд предложил **планетарную модель** строения атома, позднее дополненную и усовершенствованную Н. Бором (1913 г.). В соответствии с этой моделью в центре атома находится положительно заряженное ядро, вокруг которого по определённым орбитам, подобно планетам вокруг Солнца, вращаются электроны. Ядро в атоме занимает очень небольшую часть атомного объёма. (Если размеры атома имеют порядок примерно 0,1 нм, то размеры ядра — 0,000 001 нм.)

Число протонов определяет *заряд ядра атома* (Z).

|| **Химический элемент** — это вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

Заряд ядра численно совпадает с номером элемента в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева, его принято называть **атомным номером**.

* Субатомные частицы — частицы, размер которых меньше размера атома (размер атома $\approx 10^{-8}$ см).

Химический элемент может быть образован несколькими *нуклидами*.

Нуклид – совокупность атомов с определённым значением заряда ядра Z (число протонов в ядрах) и массового числа A (сумма числа протонов и нейтронов в ядрах).

Для обозначения нуклида используют название химического элемента, к которому через дефис записывают значение массового числа (например, кислород-16, уран-238), или символ элемента, рядом с которым сверху слева указывают массовое число (например, ^{16}O , ^{238}U).

Разные нуклиды одного элемента по отношению друг к другу называют *изотопами*.

Изотопы (от греч. *isos* – «равный», «одинаковый» и *topos* – «место») – разновидности атомов одного и того же элемента, имеющие один и тот же заряд ядра и отличающиеся по массе из-за различного числа нейтронов в ядре.

Известны изотопы углерода: $^{12}_6\text{C}$ (углерод-12), $^{13}_6\text{C}$ (углерод-13) и $^{14}_6\text{C}$ (углерод-14); изотопы хлора: $^{35}_{17}\text{Cl}$ (хлор-35) и $^{37}_{17}\text{Cl}$ (хлор-37); изотопы водорода ^1_1H (протий), ^2_1H (дейтерий-D), ^3_1H (тритий-T) и др.

Состояние электронов в атомах

Предложенная Э. Резерфордом и дополненная Н. Бором модель строения атома получила название **модель Резерфорда – Бора**. За разработку теории строения атома Н. Бору была присуждена в 1922 г. Нобелевская премия. Эта теория хорошо объясняла строение атома водорода, однако всё оказывалось гораздо сложнее, когда речь шла об атомах других элементов.

Позже было доказано, что электрон не движется по орбите, подобно твёрдому телу. Французский физик Л. де Бройль в 1923 г. высказал предположение о *волновой природе* электрона. Через четыре года это было подтверждено экспериментально. Таким образом, электрон обладает свойствами частицы (у него есть масса покоя) и свойствами волны.

Точное положение электронов во времени и пространстве определить нельзя, поскольку для этого потребовались бы воздействия, которые приводили бы к возбуждению электрона и тем самым изменяли его положение. Это ограничение точности определения местоположения любого объекта известно как *принцип неопределённости Гейзенберга* (1927 г.). Чем точнее определена энергия электрона, тем неопределённее информация о его положении, и наоборот.

Австрийский учёный Э. Шрёдингер опубликовал решение волновых уравнений, описывающих движение электронов вокруг ядер. Этим устранялись жёсткие ограничения, существовавшие для строго определённых круговых орбит Бора. Принималось, что электроны распределены по орбиталиям или группам орбиталей. Строго говоря, термин «орбиталь» является математическим представлением для описания движения электрона при движении вокруг ядра (рис. 1). За свои исследования Э. Шрёдингер был удостоен в 1933 г. Нобелевской премией в области физики.

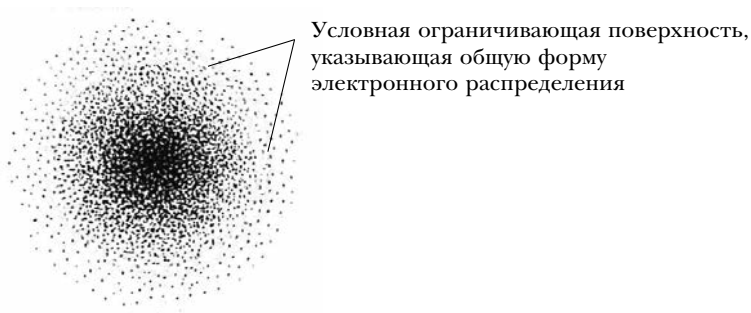


Рис. 1. Распределение электронной плотности в атоме водорода

✎ **Атомная орбиталь** — это функция, зависящая от трёх пространственных координат, $\varphi(x, y, z)$, которая описывает вероятность нахождения электрона в разных точках пространства вокруг ядра атома. Эту функцию называют волновой функцией электрона. Квадрат модуля волновой функции $|\varphi(x, y, z)|^2$ пропорционален вероятности нахождения электрона в точке с координатами x, y, z .

Атомные орбитали отличаются друг от друга размерами, формой, ориентацией в пространстве (рис. 2). Важной характеристикой атомной орбитали является вид её симметрии. Орбитали с шаровой симметрией называются *s*-орбиталями, гантелеобразные орбитали с осевой симметрией — *p*-орбиталями, четырёхлопастные — *d*-орбиталями, более сложной формы — *f*-орбиталями и т. д.

Состояние электронов в атоме характеризуется четырьмя *квантовыми числами*. Вспомним физический смысл квантовых чисел.

Главное квантовое число (n). Известно, что это число определяет общую энергию электрона на данной орбитали (номер энергетического уровня).

Энергетический уровень — это совокупность энергетических состояний электрона в атоме, характеризующихся одним и тем же значением квантового числа n .

Число энергетических уровней в атоме того или иного элемента, заполненных электронами, равно номеру периода в Периодической системе Д.И. Менделеева, в котором находится данный химический элемент (речь идёт об атоме в основном, невозбуждённом состоянии).

Электроны, характеризующиеся $n = 1$, находятся на первом энергетическом уровне, $n = 2$ — на втором энергетическом уровне и т. д. Максимальное число электронов (N) на данном энергетическом уровне определяется по формуле: $N = 2n^2$. Таким образом, максимальное число электронов, которые могут находиться на первом уровне, — 2, на втором — 8, на третьем — 18 и т. д.

Орбитальное квантовое число (l). Значение орбитального квантового числа l определяет тип соответствующей атомной орбитали и её симметрию. Для *s*-орбитали $l = 0$, для *p*-орбитали $l = 1$, для *d*-орбитали $l = 2$ и т. д.,

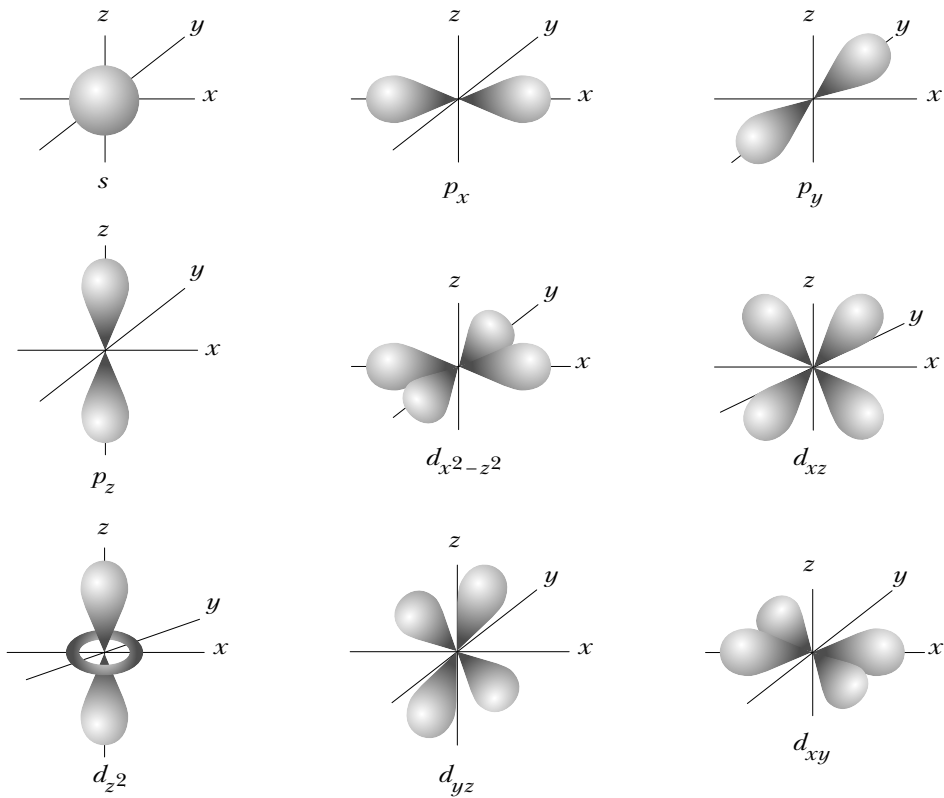


Рис. 2. Формы s -, p - и d -орбиталей для различных состояний электронов в атоме

поэтому орбитальное квантовое число l принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Главному квантовому числу n соответствует n значений орбитальных квантовых чисел.

Совокупность орбиталей одинаковой формы (с одинаковым значением l) на данном энергетическом уровне образует *энергетический подуровень*.

Энергетический подуровень — совокупность энергетических состояний электрона в атоме, характеризующихся одним и тем же значением орбитального квантового числа l .

Число энергетических подуровней равно значению главного квантового числа. Так, первый энергетический уровень имеет один подуровень; второй — два; третий — три и т. д. Подуровни обозначают латинскими буквами: s (ближайший к ядру), p , d , f .

Исходя из вышесказанного, на первом энергетическом уровне ($n = 1$) существует только s -подуровень; на втором ($n = 2$) существуют s - и p -подуровни; на третьем ($n = 3$) — s -, p - и d -подуровни и т. д.

Магнитное квантовое число (m_l). Магнитное квантовое число m_l связано с ориентацией атомной орбитали в пространстве.

Значение m_l меняется от $-l$ до l . Число значений магнитного квантового числа зависит от орбитального квантового числа и равно $(2l + 1)$.

Для s -орбитали ($l = 0$) существует только одно значение $m_l = 0$, таким образом, на s -подуровне каждого энергетического уровня находится только одна орбиталь.

Для p -орбиталей ($l = 1$) возможны три значения: $m_l = -1; 0; +1$, т. е. на p -подуровне находятся три орбитали. Для d -орбиталей ($l = 2$) существует пять значений: $m_l = -2; -1; 0; +1; +2$, и на каждом d -подуровне находится пять орбиталей.

Формы s -, p - и d -орбиталей и их расположение в пространстве показаны на рисунке 2.

Спиновое квантовое число (m_s). Спин (от англ. *spin* – «веретено») – собственный момент импульса электрона. Это – квантовое свойство электрона, не связанное с движением его в пространстве. Спин каждого из электронов равен $\pm 1/2$.

Магнитное спиновое число m_s – проекция спина на ось z . Оно может иметь лишь два значения: $m_s = \pm 1/2$. Так как спин электрона – величина постоянная, его обычно не включают в набор квантовых чисел, характеризующих движение электрона в атоме.

На каждой атомной орбитали одновременно может находиться не больше двух электронов. Если на одной орбитали расположен один электрон, то он называется *неспаренным*, если два – то они называются *спаренными*. Эти электроны различаются лишь спиновыми квантовыми числами.

В атоме не может быть двух электронов с одинаковым значением всех четырёх квантовых чисел. Этот принцип сформулирован швейцарским физиком-теоретиком Вольфгангом Паули и носит название ***принцип Паули***.

Порядок заполнения электронами атомных орбиталей элементов 1–6 периодов Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева

Почему химики уделяют большое внимание состоянию электронов в атомах и их распределению по энергетическим уровням и подуровням?

Химические свойства элементов и их соединений определяются электронным строением атомов. Именно с участием электронов внешнего уровня возникают химические связи между атомами. Поэтому и важно понимать *принципы распределения электронов* в электронной оболочке, уметь определять ***электронную конфигурацию*** атомов элементов.

Проследим, как происходит заполнение электронами электронных оболочек атомов элементов 1–6-го периодов Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева.

В 1-м периоде находятся только те элементы, у которых электронами заполняется $1s$ -подуровень: водород H ($1s^1$) и гелий He ($1s^2$). Ёмкость 1-го энергетического уровня на этом исчерпана, поэтому следующий электрон оказывается на втором энергетическом уровне — в периодической системе открывается 2-й период. Он начинается элементами, у которых также заполняется s -подуровень: литий Li ($2s^1$) и бериллий Be ($2s^2$).

Элементы, в атомах которых последним заполняется s -подуровень внешнего уровня, называют ***s-элементами***. К ним относятся H, He, щелочные металлы, а также элементы IIА-группы: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.

Затем происходит заполнение p -подуровня. Элементы, в атомах которых последним заполняется p -подуровень внешнего энергетического уровня, называют ***p-элементами***. Во 2-м периоде это B ($2s^2 2p^1$), C ($2s^2 2p^2$), N ($2s^2 2p^3$), O ($2s^2 2p^4$), F ($2s^2 2p^5$), Ne ($2s^2 2p^6$). На 2-м энергетическом уровне может находиться не больше 8 электронов, поэтому в этом периоде не может быть больше восьми элементов.

Далее следует 3-й период. Он также начинается с s -элементов: Na ($3s^1$) и Mg ($3s^2$) и продолжается p -элементами от Al ($3s^2 3p^1$) до Ar ($3s^2 3p^6$). Можно было бы ожидать, что 3-й период будет продолжаться, ведь на 3-м энергетическом уровне может находиться 18 электронов. Тем не менее он завершается. Почему?

Вспомним, что энергетически выгодным оказывается заполнение $4s$ -, а не $3d$ -орбитали в соответствии с *правилом Клечковского**. Поэтому в периодической системе открывается 4-й период, который начинается s -элементами: K ($4s^1$) и Ca ($4s^2$). А затем происходит заполнение $3d$ -подуровня. В периодической системе появляется *декада* (десять) d -элементов.

Элементы, в атомах которых происходит заполнение d -подуровня предвнешнего уровня, называют ***d-элементами***. Перечислим d -элементы первой декады:

Sc ($3d^1 4s^2$), Ti ($3d^2 4s^2$), V ($3d^3 4s^2$), Cr ($3d^5 4s^1$), Mn ($3d^5 4s^2$), Fe ($3d^6 4s^2$), Co ($3d^7 4s^2$), Ni ($3d^8 4s^2$), Cu ($3d^{10} 4s^1$), Zn ($3d^{10} 4s^2$).

Начиная с галлия происходит заполнение $4p$ -подуровня: от Ga ($4s^2 4p^1$) до завершающего период инертного газа Kr ($4s^2 4p^6$).



Аналогично происходит заполнение электронных оболочек в атомах элементов 5-го периода: сначала $5s$ -подуровень (Rb, Sr), затем $4d$ -подуровень (декада d -элементов от Y до Cd), затем $5p$ -подуровень (от In до Xe).

Некоторые особенности появляются при формировании электронных оболочек в атомах элементов 6-го периода. Он, как и все предыдущие, начинается s -элементами (Cs, Ba), далее — лантан La, в атоме которого начинает заполняться

* По правилу Клечковского электроны заполняют атом в порядке возрастания суммы $n + l$. При одинаковой сумме раньше заполняются электроны с меньшим значением n (принцип наименьшей энергии).

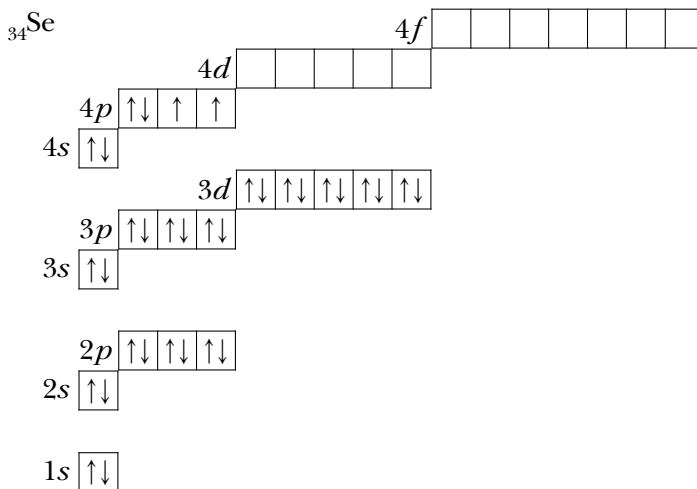
$5d$ -подуровень ($5d^16s^2$), но после лантана расположено семейство f -элементов. Первая последовательность f -элементов — *лантаноиды*. Они начинаются с Се ($4f^15d^16s^2$) и заканчиваются Lu ($4f^{14}5d^16s^2$). После лантаноидов вновь продолжает заполняться $5d$ -подуровень (от Hf до Hg). После этого строится $6p$ -подуровень (от Tl до Rn).

В атомах элементов Cr ($3d^54s^1$), Mo ($4d^55s^1$), Cu ($3d^{10}4s^1$), Ag ($4d^{10}5s^1$), Au ($5d^{10}6s^1$) наблюдается «провал» электрона: электрон с внешнего s -подуровня переходит на d -предвнешний подуровень, для того чтобы он оказался или наполовину завершённым (Cr и Mo), или полностью завершённым (Cu, Ag, Au). Явление «провала» электрона присуще также и некоторым другим d -элементам.

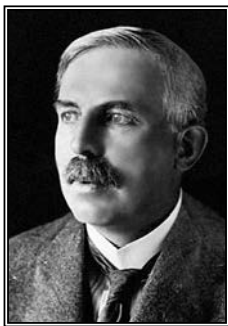
Рассмотрим электронную конфигурацию атома на примере селена:

Se — элемент № 34, 4-й период, VIA-группа.

Так как селен находится в четвёртом периоде, то его электроны располагаются на четырёх энергетических уровнях. Атомному номеру элемента соответствует заряд ядра, т. е. для селена +34. Он должен быть компенсирован 34 электронами, находящимися в электронной оболочке. Изобразим *квантовые ячейки Хунда*. На схеме показываем 34 стрелки в квантовых ячейках, размещая их в порядке, определённом *правилом Клечковского*. Схема электронной конфигурации атома селена $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4$:



Если изобразить число валентных электронов (электронных пар и неспаренных электронов на внешнем энергетическом уровне) с помощью точек вокруг символа элемента, то можно выразить конфигурацию атома селена ($4s^24p^4$) в виде электронной формулы: $\cdot\ddot{\text{Se}}\cdot$



Эрнест Резерфорд
(1871–1937)



Эрнест Резерфорд — английский физик, президент Лондонского королевского общества, профессор Кембриджского университета. Научные исследования посвящены атомной и ядерной физике. Э. Резерфорд заложил основы современного учения о радиоактивности и теории строения атома. Совместно с немецким химиком Г. Гейгером сконструировал прибор для регистрации заряженных частиц. Предложил планетарную модель атома (1911 г.). Создал всемирно известную школу физиков. Лауреат Нобелевской премии по химии 1908 г. В честь выдающегося химика в 1997 г. был назван химический элемент № 104 — резерфордий Rf.

Основные выводы

1. Химический элемент — совокупность атомов с одинаковым атомным номером (одинаковым зарядом ядра атома). В атомах одного и того же элемента одинаковое число протонов в ядре.
2. Изотопы — атомы одного химического элемента, отличающиеся массовыми числами вследствие разного числа нейтронов в ядре.
3. Электрон обладает свойствами частицы и свойствами волны. Атомная орбиталь — область пространства вокруг ядра атома, в которой вероятность пребывания электрона достаточно высока (~90 %).
4. Энергетический уровень — совокупность энергетических состояний электрона в атоме, характеризующихся одним и тем же значением квантового числа n .
5. Электронная конфигурация — распределение электронов по различным атомным орбиталям. При описании электронных конфигураций атома используются *принцип Паули*, *правило Хунда* и *правило Клечковского*.

Ключевые понятия. Атомная орбиталь • Квантовые числа • Энергетический уровень • Принцип Паули • Электронная конфигурация • s -, p -, d -, f -элементы

Вопросы и задания

- ❖ 1. Почему для описания движения электрона в атоме не используется понятие «траектория движения электрона»? Какие понятия используют при описании поведения электрона?
- ❖ 2. С чем связана необходимость введения термина «атомная орбиталь»?
- ❖ 3. Укажите значения квантовых чисел для каждого из электронов атома бора.
- ❖ 4. Определите электронную конфигурацию атомов: а) натрия; б) хлора; в) кальция; г) марганца; д) брома; е) цинка.

- ❖ 5. Почему электронная конфигурация валентного слоя в атомах хрома и меди не $3d^4 4s^2$ и $3d^9 4s^2$ соответственно, а $3d^5 4s^1$ и $3d^{10} 4s^1$? Укажите несколько элементов, в атомах которых наблюдается аналогичное явление.
- ❖ 6. По данным о распределении валентных электронов найдите элемент и определите, к какому типу он относится: а) $3s^1$; б) $2s^2 2p^3$; в) $3s^2 3p^5$; г) $5s^2$; д) $5s^2 5p^2$; е) $3d^1 4s^2$; ж) $4d^7 5s^2$; з) $6s^2 6p^5$.
- ❖ 7. Перечислите все возможные частицы с конфигурацией внешнего энергетического уровня $3s^2 3p^6$.

§ 2. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

Открытие периодического закона

К началу XVIII в. было известно всего 14 химических элементов. За период с 1700 по 1800 г. было открыто ещё 20 элементов*. Стала ощутимой необходимость в их систематизации и выявлении взаимосвязи между ними.

Попытки систематизации химических элементов неоднократно предпринимались уже с конца XVIII в. В 1817 г. немецкий учёный Иоганн Доберейнер на основании сходства в свойствах некоторых элементов распределил их по *триадам* (тройкам) (рис. 3). При этом он обнаружил, что если в триадах расположить элементы по возрастанию атомных масс, то атомная масса элемента, занимающего центральное положение в триаде, при-

Li (6,94)	Na (23,00)	K (39,10)
Ca (40,07)	Sr (87,63)	Ba (137,37)
P (31,04)	As (74,94)	Sb (121,80)
S (32,06)	Se (79,20)	Te (127,50)
Cl (35,46)	Br (79,92)	I (126,92)

Рис. 3. Некоторые триады химических элементов (в скобках указано значение относительной атомной массы)

* В XVIII в. были открыты элементы H, Li, N, O, F, Cl, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Sr, Y, Zr, Mo, Te, Ba, W, Pt, U.

еще не отразилось чёткое понятие периодов; атомные веса нескольких элементов были неправильными, и поэтому эти элементы попадали в не соответствующие их свойствам места (например, уран).

В последующие два года Д.И. Менделеев заложил *основы учения о периодичности*. В марте 1870 г. он изменил атомные веса ряда элементов (например, приписал урану атомный вес 240). В декабре того же года сформулировал понятия о группах элементов, малых и больших периодах; ориентировочно оценил их «ёмкость», назвал свою систему *естественной*, предсказал существование не известных ещё элементов, в том числе экабора (будущего скандия), экаалюминия (галлия) и экасилиция (германия); впервые употребил термин «закон периодичности». В 1871 г. Д.И. Менделеев сформулировал *периодический закон*: «измеримые физические и химические свойства элементов и их соединений стоят в периодической зависимости от атомных весов элементов».

Иными словами, если расположить элементы в порядке возрастания атомных масс, то свойства элементов будут изменяться *периодически, со строго определённой регулярностью*. Рассмотрим это на конкретном примере. Расположим элементы от лития до аргона по возрастанию атомных масс.

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
7	9	11	12	14	16	19	20	23	24	27	28	31	32	35,5	40

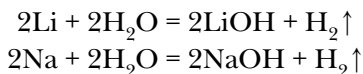
От лития до неона валентность по водороду (валентность элемента в его водородных соединениях) последовательно возрастает от I (Li) до IV (C), затем убывает до 0 (неон не образует соединения с водородом), после чего такая закономерность в изменении свойств повторяется в ряду от натрия до аргона*.

В приведённой последовательности элементов периодически меняются металлические свойства: вначале располагается типичный металл (Li), затем металлические свойства ослабевают, а неметаллические свойства возрастают до появления галогена — типичного неметалла (F); последовательность заканчивается благородным газом, после чего характер изменений металлических и неметаллических свойств повторяется. Периодически меняется и способность элементов к образованию основных и кислотных гидроксидов.

* Аргон был открыт только в 1894 г. В. Рамзаем и В. Рэлеем, в 1898 г. был открыт неон В. Рамзаем и М. Траверсом. Гелий был обнаружен в солнечном спектре в октябре 1968 г. Ж. Жансеном и Дж.Н. Локьером. Поэтому в таблицах, составленных Д.И. Менделеевым в 1869–1871 гг., группы, соответствующей благородным газам, не было.

LiOH	Be(OH) ₂	H ₃ BO ₃ , H ₂ CO ₃	HNO ₃	NaOH, Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₂ SiO ₃ , H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄ , HClO ₄
Типичное основание	Амфотер- ный гидроксид	Слабые кислоты	Сильная кислота	Типичные основания	Амфотер- ный гидроксид	Слабые кислоты	Сильные кислоты

Литий Li – типичный металл, одновалентен, гидроксид лития LiOH – щёлочь. Через семь элементов после лития находится натрий Na – тоже типичный металл: он одновалентен. И литий, и натрий образуют похожие по свойствам простые вещества: это твёрдые вещества, легкоплавкие мягкие металлы, легко окисляющиеся на воздухе. Они активно реагируют с водой с образованием щёлочи и водорода. Запишем соответствующие уравнения реакций:



Прогнозы Д.И. Менделеева



Основой систематики свойств химических элементов у Д.И. Менделеева была атомная масса, как и в работах большинства его предшественников. Атомные массы некоторых элементов (около десяти) Д.И. Менделеев исправил.

Уже в первых вариантах периодической таблицы он оставил свободные места и предсказал значения атомных весов трёх элементов, которые назвал экаалюминием, экасилицием и экабором (приставка «эка» в переводе с санскрита означает «ещё один»), дав развёрнутое описание свойств этих элементов.

В сентябре 1875 г. французский химик Лекок де Буабодран сообщил об открытии нового элемента, названного в честь Франции галлием Ga. В ноябре 1875 г. на заседаниях Русского физического и Русского химического обществ Д.И. Менделеев сообщил, что галлий – это предсказанный им экаалюминий. При этом он указал, что плотность металлического галлия должна быть не 4,7 г/см³, как сообщал Л. де Буабодран, а 5,9–6,0 г/см³. Тщательно очистив галлий и определив, что плотность галлия составляет 5,96 г/см³, Буабодран оценил значимость периодического закона и стал его горячим приверженцем.

Позднее, в 1879 г., шведский учёный Ларс Нильсон открыл элемент скандий Sc, свойства которого совпали с предсказанными Д.И. Менделеевым свойствами экабора. А в 1886 г. немецкий учёный Клемент Винклер открыл предсказанный Менделеевым экасилиций, назвав его германием Ge.

Всё это привело к всеобщему признанию периодического закона.

К концу XIX в. периодический закон стал прочной основой для систематизации химических знаний, фундаментом для их дальнейшего развития. Однако истинные

причины, обуславливающие периодичность в свойствах элементов, были выявлены позже на основе изучения строения атома.

Современная формулировка периодического закона

В 1913 г. голландский учёный Антониус Ван ден Брук высказал следующую гипотезу: *порядковый номер* элемента в периодической системе имеет определённый физический смысл — он *совпадает с зарядом ядра атома* данного элемента, что экспериментально было подтверждено английским физиком Генри Мозли при изучении спектров рентгеновского излучения, испускаемого простыми веществами при бомбардировке их потоком электронов с высокой энергией. Было установлено, что важным параметром элемента является заряд ядра его атома (Z). В связи с этим впоследствии была уточнена формулировка периодического закона. Современная формулировка периодического закона имеет следующий вид:

Свойства элементов, а также свойства образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.

Это значит, что в последовательности элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов их атомных ядер, свойства элементов, а также свойства соединений изменяются периодически.

Причина периодичности заключается в том, что по мере возрастания зарядов ядер атомов периодически повторяются конфигурации валентного слоя электронной оболочки атомов.

Расположим элементы от Li до Ca в порядке возрастания зарядов ядер атомов и запишем электронную конфигурацию валентного слоя их атомов (табл. 1).

Периодическая система химических элементов

Графическим выражением периодического закона является *периодическая система химических элементов*, в которой элементы располагаются в порядке возрастания зарядов ядер атомов. Таким образом, порядковый номер элемента в периодической системе численно совпадает с зарядом ядра его атома.

Рассмотрим понятия «период», «группа», «подгруппа».

Период — последовательность элементов, расположенных по возрастанию зарядов ядер атомов, начинающаяся щелочным металлом (или водородом) и заканчивающаяся благородным газом.

В атомах элементов одного периода происходит заполнение электронами одинакового числа энергетических уровней. Номер периода совпадает с числом энергетических уровней в атоме данного элемента. В периодической системе различают три малых периода (1-й, 2-й, 3-й) и четыре больших (4-й, 5-й, 6-й, 7-й).

Таблица 1. Электронные конфигурации валентного слоя атомов элементов от лития до кальция

Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Заряд ядра атома (Z)	3	4	5	6	7	8	9	10
Электронная конфигурация валентного слоя	$2s^1$	$2s^2$	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Заряд ядра атома (Z)	11	12	13	14	15	16	17	18
Электронная конфигурация валентного слоя	$3s^1$	$3s^2$	$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^6$
Элемент	K	Ca						
Заряд ядра атома (Z)	19	20						
Электронная конфигурация валентного слоя	$4s^1$	$4s^2$						

Группа — совокупность элементов, обладающих определённым химическим сходством. В атомах элементов одной группы одинаковое число валентных электронов.

Валентные электроны — электроны, с участием которых образуются химические связи.

В атомах *s*- и *p*-элементов валентными являются электроны только внешнего энергетического уровня, в атомах *d*-элементов валентными являются не только электроны внешнего энергетического уровня, но также *d*-подуровня предвнешнего энергетического уровня, в атомах *f*-элементов (лантаноидов и актиноидов) также и *f*-подуровня третьего снаружи уровня.

В короткопериодном варианте периодической системы элементы одной группы располагают в одном столбце. Каждая группа подразделяется на *главную* — А и *побочную* — В*. Группы А образованы *s*- и *p*-элементами,

* Некоторые семейства элементов имеют свои особые исторически возникшие названия:

IA-группа — щелочные металлы;

IIA-группа (кроме Be и Mg) — щёлочноземельные металлы;

IIIА-группа — халькогены;

VIА-группа — галогены;

VIIА-группа — благородные газы.

группы В — *d*-элементами. Лантаноиды и актиноиды являются *f*-элементами, обычно их помещают под таблицей.

Подгруппа — совокупность элементов, обладающих явно выраженным химическим сходством вследствие сходных электронных конфигураций валентного слоя в их атомах.

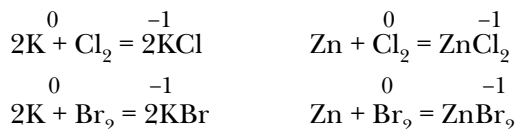
Сравним электронные конфигурации элементов VII-группы: хлора, марганца, брома и технеция (табл. 2).

Таблица 2. Электронные конфигурации атомов элементов VII-группы

Элемент	Электронная конфигурация валентного слоя атома	Число валентных электронов
Cl	$3s^2 3p^5$	7
Mn	$3d^5 4s^2$	7
Br	$4s^2 4p^5$	7
Tc	$4d^5 5s^2$	7

В атомах этих элементов содержится 7 валентных электронов, поэтому они находятся в одной группе (номер группы, как правило, совпадает с числом валентных электронов*). Электронные конфигурации валентного слоя атомов хлора Cl и брома Br отвечают распределению $s^2 p^5$, а марганца Mn и технеция Tc — $d^5 s^2$. Поэтому хлор и бром находятся в одной подгруппе (VIIA), а марганец и технеций — в другой (VIIB).

Между элементами одной подгруппы достигается значительное сходство. Так, хлор и бром образуют простые вещества — неметаллы, молекулы которых двухатомны: Cl₂ и Br₂. Они являются активными окислителями, легко окисляют многие металлы, образуя соли:



Между элементами разных подгрупп сходство может быть обнаружено в состояниях, отвечающих максимальной положительной степени окисления этих элементов. Так, например, хлор и марганец образуют непохожие друг на друга простые вещества: Cl₂ — типичный неметалл, а Mn — металл.

* У элементов Co ($3d^7 4s^2$), Ni ($3d^8 4s^2$), Cu ($3d^{10} 4s^1$), Zn ($3d^{10} 4s^2$), Rh ($4d^8 5s^1$), Pd ($4d^{10} 5s^0$), Ag ($4d^{10} 5s^1$), Cd ($4d^{10} 5s^2$), Ir ($5d^7 6s^2$), Pt ($5d^9 6s^1$), Au ($5d^{10} 6s^1$), Hg ($5d^{10} 6s^2$) число валентных электронов не совпадает с номером группы. В атомах лантаноидов и актиноидов число валентных электронов равно трём только у празеодима Pr и протактиния Pa. Особенности электронных конфигураций *d*-элементов описаны на с. 279.

В то же время между соединениями, в которых Cl и Mn проявляют высшую положительную степень окисления (+7), много общего: их кислородные соединения Cl_2O_7 , Mn_2O_7 – кислотные оксиды; их гидроксиды HClO_4 , HMnO_4 – сильные кислоты. Однако, оксиды Mn и Cl отличаются по свойствам.

Некоторые данные о свойствах элементов главных подгрупп обобщены в таблице 3.

Таблица 3. Некоторые характеристики элементов главных подгрупп

Характеристика	Номера групп А							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Электронная конфигурация валентного слоя атома	s^1	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6 (кроме He)
Максимальная положительная степень окисления	+1	+2	+3	+4	+5	+6 (кроме O)	+7 (кроме F)	0 (He, Ne, Ar)
Минимальная отрицательная степень окисления	–	–	–	–4	–3	–2	–1	0 (He, Ne, Ar)
Формула высшего оксида	$\text{Э}_2\text{O}$	ЭO	$\text{Э}_2\text{O}_3$	ЭO_2	$\text{Э}_2\text{O}_5$	ЭO_3	$\text{Э}_2\text{O}_7$	–
Формула водородного соединения	ЭH	ЭH_2	ЭH_3	ЭH_4	ЭH_3	$\text{H}_2\text{Э}$	HЭ	–

Примечание. Э – элемент.

Периодическое изменение некоторых свойств элементов в периоде и в группе

В периоде **радиусы атомов** элементов уменьшаются. Почему? В периоде увеличиваются заряды ядер атомов элементов, а число заполняющихся энергетических уровней остаётся неизменным. Электронная оболочка испытывает более сильное притяжение ядра, радиус атома уменьшается.

В группах сверху вниз радиус атома элементов увеличивается по мере увеличения номера периода, так как возрастает число заполняющихся электронами энергетических уровней.

Важной характеристикой элемента является *энергия ионизации* его атома.

Энергия ионизации ($E_{\text{и}}$) – количество энергии, необходимое для удаления электрона из атома в основном состоянии на бесконечно большое расстояние. Измеряется в килоджоулях на моль (кДж/моль) или в электронвольтах на атом (эВ/атом).

Энергия ионизации *в периоде возрастает*, так как заряд ядра атома увеличивается, а радиус атома уменьшается. Следовательно, валентные электроны удерживаются ядром сильнее, и требуется большее количество энергии для удаления их из атомов.

Энергия ионизации *в группах уменьшается*, так как радиус атомов в целом увеличивается, валентные электроны оказываются менее связанными с ядром, между валентными электронами и ядром появляется больше заполненных электронами слоёв, экранирующих валентные электроны от ядра.

График изменения энергии ионизации представлен на рисунке 5.

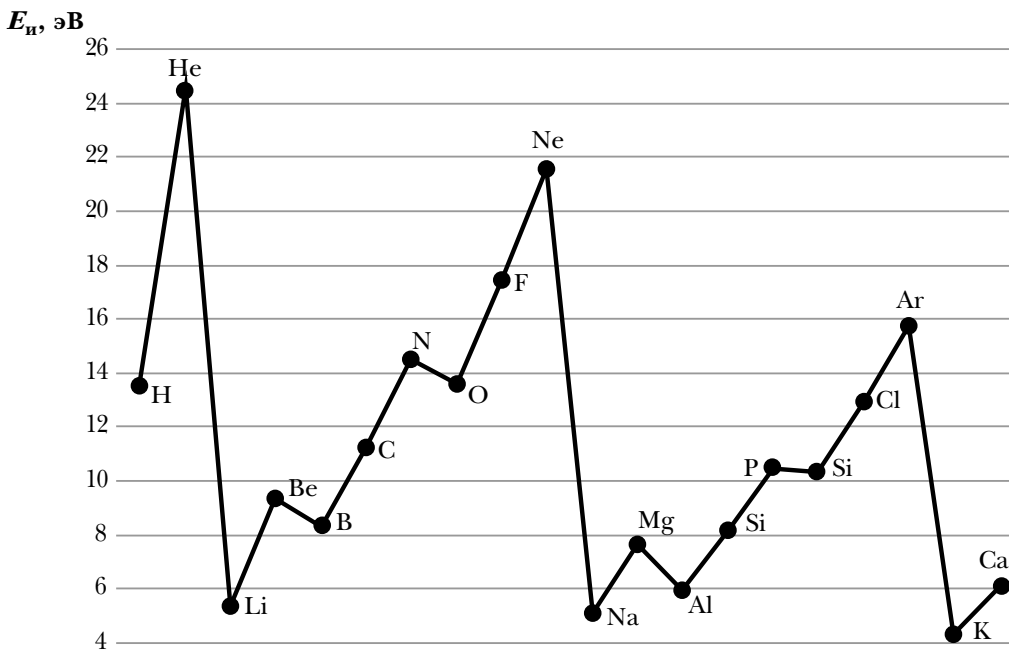


Рис. 5. Тенденции в изменении энергии ионизации атомов элементов № 1–20

Ещё одной важной характеристикой элемента является **электроотрицательность** (χ) – величина, характеризующая способность атомов того или иного элемента в молекуле или сложном ионе смещать к себе электроны, участвующие в образовании химической связи.

Наиболее часто используемой шкалой электроотрицательности является *шкала Полинга* (Приложение 1). За начало отсчёта в этой шкале принята величина электроотрицательности фтора (4,0).

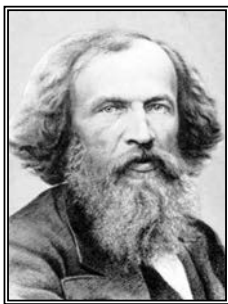
В периоде с увеличением заряда ядра атомов элементов электроотрицательность, как правило, увеличивается, а в (под)группах — уменьшается.

В периодах и подгруппах также наблюдаются тенденции в изменении химических свойств элементов. О закономерном изменении кислотно-основных свойств гидроксидов уже говорилось ранее (см. с. 14).

Так, в подгруппе с возрастанием порядкового номера элемента в одной и той же степени окисления основной характер оксидов и гидроксидов элементов усиливается. Например, N_2O_3 , P_2O_3 , As_2O_3 — кислотные оксиды, Sb_2O_3 — амфотерный оксид, Bi_2O_3 — основной оксид.

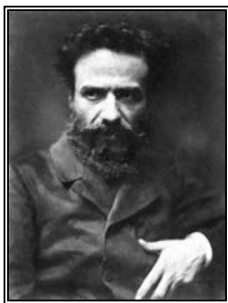


Дмитрий Иванович Менделеев. Всемирно известный русский учёный-химик, окончил Главный педагогический институт в Петербурге. Профессор Петербургского университета и Петербургского технологического института. С 1892 г. — учёный-хранитель Депо образцовых гирь и весов (Главная палата мер и весов).



Дмитрий Иванович
Менделеев
(1834–1907)

Сферы его научных интересов крайне многогранны: химия, физика, химическая технология, экономика, сельское хозяйство, метрология, география, метеорология, педагогика. Автор первого учебника в России «Органическая химия» (1861). Работая над «Основами химии», открыл периодический закон химических элементов (1869). Один из основателей Русского физико-химического общества. Принимал участие в разработке бездымного пороха, сконструировал пикнометр — прибор для определения плотности жидкости; создал гидратную теорию растворов; предложил общее уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона — Менделеева); выдвинул гипотезу происхождения нефти из карбидов тяжёлых металлов; предложил идею подземной газификации углей. В его честь назван химический элемент № 101 — менделевий Md.



Поль Эмиль Лекок
де Буабодран
(1838–1912)



Поль Эмиль Лекок де Буабодран. Французский химик, чл.-корр. Парижской академии наук. Образование получил самостоятельно, занимаясь по программе Политехнической школы. Основные работы посвящены спектроскопическим методам элементного анализа. В 1875 г. открыл в пиренейской цинковой обманке предсказанный Д.И. Менделеевым новый элемент — галлий. Открыл также элементы самарий, гадолиний, диспрозий.

Основные выводы

1. Периодический закон: свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов.
2. Графическим выражением периодического закона является Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.
3. Группа — совокупность элементов, для атомов которых характерна сходная электронная конфигурация валентного слоя.
4. Период — последовательность элементов, расположенных по возрастанию заряда ядра их атомов, начинающаяся щелочным металлом и заканчивающаяся элементом с завершённой конфигурацией p -подуровня (ns^2np^6) — благородным газом. В одном периоде объединены элементы с одинаковым числом завершённых и заполняемых энергетических уровней.
5. В периоде по мере увеличения заряда ядра атомов элементов электроотрицательность увеличивается, а в группах по мере увеличения числа заполняющихся электронами энергетических уровней в атомах уменьшается.

Ключевые понятия. Периодический закон • Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева • Период • Группа • Подгруппа • Радиусы атомов • Энергия ионизации • Электроотрицательность

Вопросы и задания

1. Почему доменделеевские попытки систематизации элементов не привели к открытию периодического закона и не увенчались успехом?
2. На основе положения химических элементов в периодической системе дайте характеристику: а) фосфору; б) сере; в) натрию; г) алюминию.
3. Если располагать элементы строго по возрастанию атомных масс, то последовательность элементов будет отличаться от той, которая представлена в периодической системе. Например, поменяются местами иод и теллур. Однако Д.И. Менделеев поставил эти элементы так, как они расположены в современной таблице. Обоснуйте, почему теллур и иод, аргон и калий расположены в периодической системе не по возрастанию атомных масс.
4. Элемент X образует высший оксид состава X_2O_5 . Водородное соединение этого элемента — газ состава XH_3 . Отношение молярных масс высшего оксида и водородного соединения составляет 4,18. Укажите этот элемент. Напишите уравнения реакций с гидроксидом калия: а) высшего оксида этого элемента; б) водородного соединения этого элемента.
5. Высшим гидроксидом хлора является хлорная кислота $HClO_4$, а высшим гидроксидом иода — ортоиодная кислота H_5IO_6 . Почему не существует гидроксида хлора состава H_3ClO_6 ?
6. Элементы А и Б расположены в одной группе периодической системы. Один из них в виде простого вещества бурно реагирует с водой. Другой —

покрыт плёнкой оксида, которая защищает его от дальнейшего разрушения. Ещё большую устойчивость ему придают различные добавки, поэтому его используют в сплаве «Электрон». Соединения элемента А окрашивают пламя в кирпично-красный цвет, а Б — вспыхивает ярким пламенем. Соединения этих элементов можно осадить из растворов с помощью солей фосфорной кислоты. Сульфат одного из элементов малорастворим. Назовите элементы А и Б. Напишите уравнения реакций, о которых идёт речь. Где используют соединения элемента А?

§ 3. Типы химической связи

Важнейшим вопросом химии является вопрос о химической связи. Почему химической связи уделяется так много внимания? Тип химической связи обуславливает свойства органического и неорганического соединения, а значит, определяет и возможные пути их использования.

Выделяют следующие типы химических связей.



Ковалентная и ионная связи

Для органических соединений наиболее характерен ковалентный тип связи, именно поэтому эти соединения достаточно летучи, кипят при более низких температурах, являются слабыми электролитами.

Главный результат образования химической связи — уменьшение общей энергии системы ядер и электронов, что достигается путём совместного использования электронов разными ядрами. Химическими связями обусловлены строение, реакционная способность, физические и химические свойства веществ.

Наиболее устойчивой является такая электронная конфигурация атомов, при которой внешний электронный уровень завершён. Завершённая электронная конфигурация на первом электронном уровне у гелия (2 электрона) или у других благородных газов (8 электронов). Образование хими-

ческой связи между двумя атомами — энергетически выгодный процесс. Он всегда сопровождается выделением энергии. В процессе химических реакций атомы стремятся приобрести такую электронную конфигурацию, при которой внешний электронный уровень завершён. При образовании ионной связи такая конфигурация формируется за счёт отдачи или присоединения электронов; в случае ковалентной — посредством образования общих электронных пар.

И ковалентная полярная, и ионная связи возникают в том случае, если атомы элементов, образующих соединения, *отличаются электроотрицательностью*. Ионную связь можно рассматривать как крайний случай ковалентной полярной связи.

Ионная связь характерна для соединений типичных металлов — элементов IA- и IIA-групп (кроме магния и бериллия) с типичными неметаллами — элементами VIIA-группы. Растворы и расплавы этих соединений — сильные электролиты. Они имеют ионную кристаллическую решётку и представляют собой твёрдые вещества с высокими температурами плавления. Взаимодействие ионов — заряженных частиц со сферической симметрией электрического поля — не зависит от направления, в отличие от ковалентной связи.

Ионная связь возникает в следующих веществах:

- в большинстве солей — между катионом металла и анионом кислотного остатка, например между Na^+ и Cl^- в хлориде натрия NaCl ; между K^+ и NO_3^- в нитрате калия KNO_3 ;
- в щелочах — между катионом металла и гидроксид-анионом, например в гидроксиде натрия NaOH между Na^+ и OH^- ;
- в бинарных соединениях (соединения, образованные двумя элементами), если разность между значениями электроотрицательности элементов велика, т. е. между щелочными или щёлочноземельными металлами, с одной стороны, и галогенами или кислородом — с другой.

Отнесение веществ к ионным или к ковалентным достаточно условно, чётких границ между ними нет, как нет и идеальных ионных соединений.

Сравнивая ковалентную и ионную связи, делаем следующие **выводы**.

1. Ковалентная связь образована *атомами*, ионная — *ионами*.
2. При возникновении ионной связи между атомами, её образующими, нет общих электронных пар, а значит, и нет повышенной электронной плотности в области связывания.
3. Ионная связь не обладает насыщенностью.
4. Ионная связь не обладает направленностью. Сферическое электрическое поле вокруг данного иона воздействует на окружающие ионы во всех направлениях. Сила этого воздействия определяется величиной заряда и расстоянием между ионами в соответствии с законом Кулона.

Если представить ионы в виде несжимаемых сфер, то в кристаллах они располагаются относительно друг друга в порядке, позволяющем занять ми-

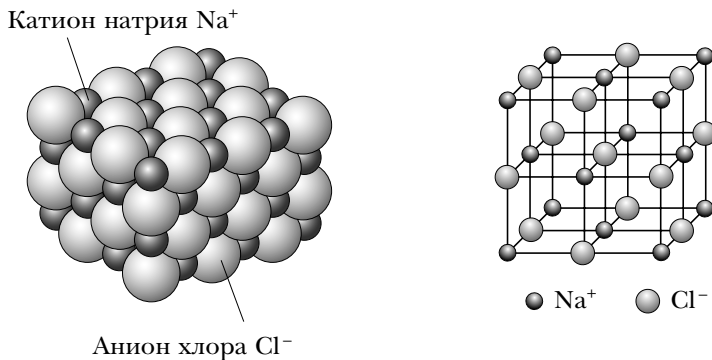


Рис. 6. Ионная кристаллическая решётка хлорида натрия

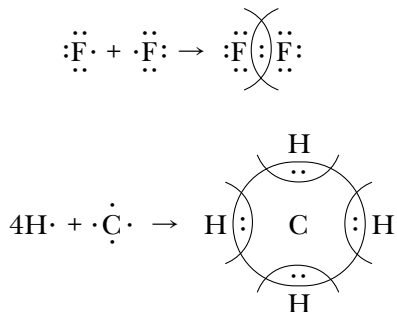
нимально возможный объём с минимальной потенциальной энергией. Так образуются ионные кристаллы, возникает *ионная кристаллическая решётка* (рис. 6).

Вещества с ковалентной связью характеризуются кристаллической решёткой двух типов: *атомной* (алмаз, кварц) и *молекулярной* (хлор, углекислый газ, вода).

Классификация ковалентной связи

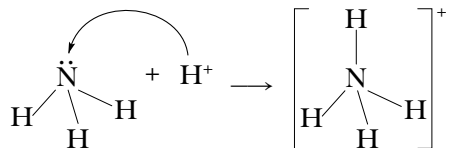
Классифицировать ковалентную связь можно по разным критериям. Одним из важнейших является **механизм образования ковалентной связи**. Известны следующие механизмы.

1. *Обменный механизм*: атомы образуют общие электронные пары, объединяя неспаренные электроны. Например, так образуются молекулы фтора F_2 или метана CH_4 :



2. *Донорно-акцепторный механизм*: донор предоставляет электронную пару, акцептор — свободную орбиталь, которую эта пара может занять. Этот вид ковалентной связи ещё называют *координационной связью*. Например, в молекуле аммиака три связи образованы по обменному меха-

низму. Но на атоме азота остаётся неподелённая электронная пара, и поэтому к молекуле аммиака может присоединиться ион H^+ , имеющий вакантную орбиталь. Образуется ион аммония NH_4^+ :



Другим критерием классификации связи является **способ перекрывания атомных орбиталей**. В зависимости от способа перекрывания различают следующие связи.

1. σ -Связь — ковалентная связь, при образовании которой оси перекрывающихся атомных орбиталей находятся на линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов. Между каждой парой атомов может быть только одна σ -связь. Одинарная связь — всегда σ -связь. σ -Связи могут быть:

$s \rightarrow s$ (в молекуле H_2)

$s \rightarrow p$ (в молекуле HF)

$p \rightarrow p$ (в молекуле F_2)

2. π -Связь — ковалентная связь, при образовании которой оси перекрывающихся атомных орбиталей располагаются на линии, перпендикулярной линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов (линии σ -связи). π -связь может только дополнять σ -связь в двойной (одна σ -связь и одна π -связь) или тройной (одна σ -связь и две π -связи) связи. В случае тройной связи две π -связи располагаются на взаимно перпендикулярных линиях.

3. δ -Связь — ковалентная связь, возникающая при перекрывании всех четырёх лепестков d -электронов, расположенных в параллельных плоскостях. Схемы образования σ -, π - и δ -связей показаны на рисунке 7.

По кратности (по числу связывающих электронных пар) ковалентная связь может быть: *одинарной* (атомы связаны одной общей электронной парой, например: в молекулах $\text{H}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{Cl}$ и в молекулах H_2O , CH_4 , C_2H_6 все связи — одинарные ковалентные); *двойной* (атомы связаны двумя общими электронными парами, например в молекуле этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$); *тройной* (атомы связаны тремя общими электронными парами, например, в молекулах азота и ацетилена $\text{N}\equiv\text{N}$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$).

По полярности различают *ковалентную неполярную* и *ковалентную полярную* связи.

Ковалентная неполярная связь — связь между одинаковыми атомами. Электронная плотность в этом случае равномерно распределена между связанными атомами. Например, в молекулах $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{H}$, $\text{N}\equiv\text{N}$, между углеродными атомами в молекуле C_2H_6 и др.

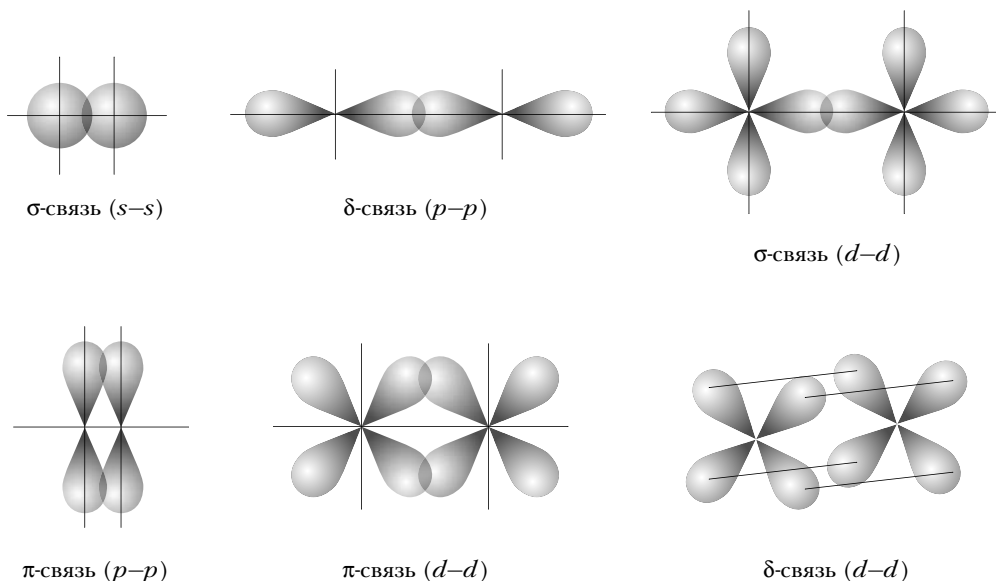
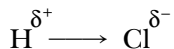


Рис. 7. Схема перекрывания орбиталей при образовании σ-, π- и δ-связей

Ковалентная полярная связь — связь между атомами, которые различаются электроотрицательностью. В этом случае общая электронная пара смещается к атому элемента с большей электроотрицательностью, на таком атоме возникает частичный отрицательный заряд (δ^-). На атоме элемента с меньшей электроотрицательностью возникает частичный положительный заряд (δ^+). Например, в молекуле хлороводорода:



Если связь образована атомами элементов, электроотрицательности которых различаются незначительно, то говорят, что такая связь *малополярная*. Например, связи C–H, C–S, P–S и др.

Характеристики ковалентной связи

Длина связи. Под длиной связи подразумевают межъядерное расстояние взаимодействующих атомов. Единицы измерения длины связи — ангстрем* (Å) или нанометр (нм). Значения углерод-углеродной связи в органических веществах даны в таблице 4.

* Å (ангстрем) = 0,1 нм (нанометр) = 10^{-10} м.

Таблица 4. Длина связей в молекулах органических соединений

Органическое соединение	Длина связи в молекуле, нм
Этан	0,154
Этилен	0,134
Ацетилен	0,120
Бензол	0,140

Энергия связи — энергия, выделяющаяся при образовании связи, или энергия, которую требуется затратить, чтобы разорвать связь между взаимодействующими атомами. Обычно энергия связи выражается в килоджоулях на моль (кДж/моль).

Валентный угол — угол между ядрами атомов, образующих связи. Так, например, валентный угол НОН в молекуле воды равен $104,5^\circ$, валентный угол ННН в молекуле аммиака равен $107,5^\circ$, валентный угол НСН в молекуле метана равен $109^\circ 28'$ и т. д.

Полярность связи. О степени полярности связи можно судить по разности значений электроотрицательности атомов элементов, образующих соединение, по величине частичных положительных и отрицательных зарядов (δ^+ и δ^-), возникающих на атомах в полярных молекулах, и по величине *дипольного момента*.



Характеристикой полярности связи служит её электрический *дипольный момент*.

Диполь — система, состоящая из двух равных по величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на некотором расстоянии друг от друга.

Дипольный момент связи μ (выражается в кулонах на метр (Кл · м)) определяется по формуле $\mu = ql$, где q — абсолютная величина заряда в кулонах, l — длина диполя (вектор, направленный из центра положительного заряда к центру отрицательного заряда). Внесистемной единицей измерения дипольного момента является Дебай ($1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$), названная в честь замечательного химика Петра Дебая, удостоенного Нобелевской премии по химии в 1936 г. «за вклад в наше понимание молекулярной структуры в ходе исследований дипольных явлений и дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах».

Свойства ковалентной связи

Насыщаемость. При образовании химической связи в области связывания могут находиться только два электрона, причём с противоположными спинами, использование одной и той же атомной орбитали дважды

невозможно. В этом заключается насыщаемость ковалентной связи, вследствие которой молекулы имеют определённый состав.

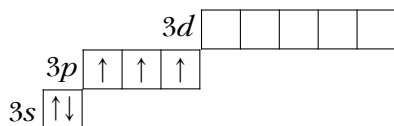
Свойство атомов того или иного элемента образовывать определённое число ковалентных связей называют **валентностью**.

Валентность определяется:

- числом неспаренных электронов;
- числом неподелённых электронных пар;
- числом вакантных орбиталей на валентном слое атомов данного элемента.

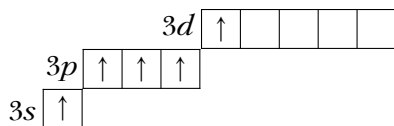
Проиллюстрируем сказанное на примере фосфора.

Электронная конфигурация валентного слоя атома фосфора в основном состоянии выражается формулой $3s^2 3p^3$ и схемой:



В основном состоянии у атома фосфора имеется 3 неспаренных электрона, он может образовать 3 ковалентные связи (например, в соединениях PCl_3 , PH_3). За счёт неподелённой электронной пары возможно образование ещё одной ковалентной связи. Так получается ион фосфония PH_4^+ .

При возбуждении атома происходит распаривание s -электронной пары, один из электронов переходит на $3d$ -подуровень:



В этом случае в атоме фосфора на валентном слое находятся 5 неспаренных электронов, следовательно, фосфор может быть пятивалентным (PF_5 , PCl_5). Наиболее характерной для фосфора является валентность V. Соединения пятивалентного фосфора более устойчивы.

Направленность. Так как ковалентная связь образуется при перекрывании атомных орбиталей, которые направлены в пространстве (кроме сферических s -орбиталей), то и ковалентные связи пространственно направлены. Направленность ковалентной связи обуславливает и определённую *пространственную конфигурацию молекул*.

Часто химические связи образуются за счёт электронов разных энергетических состояний. Например, у атомов Be ($2s^1 2p^1$), B ($2s^1 2p^2$), C ($2s^1 2p^3$) в возбуждённом состоянии в образовании связей одновременно принимают участие s - и p -электроны. При этом все эти связи равноценны. Для объяснения такого факта используется представление о *гибридизации атомных орбиталей*.

Гибридизация атомных орбиталей — это изменение формы некоторых атомных орбиталей при образовании ковалентной связи для достижения более эффективного перекрывания орбиталей.

В результате гибридизации появляются новые *гибридные орбитали*, которые ориентируются в пространстве таким образом, чтобы оказаться максимально удалёнными друг от друга. Такое состояние молекулы будет отвечать минимуму энергии.

Каждому виду гибридизации соответствует определённая геометрическая форма молекулы. На рисунке 8 показано расположение гибридных орбиталей при sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизации.

Данные о геометрической конфигурации молекул, в которых центральный атом А находится в том или ином состоянии гибридизации, приведены в таблице 5.

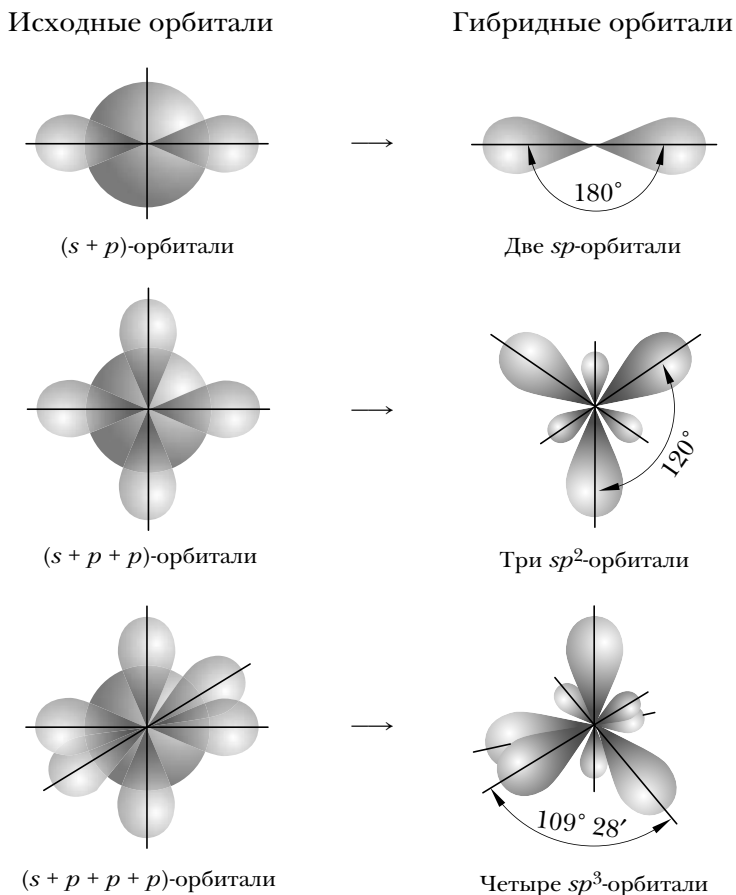


Рис. 8. Гибридизация атомных орбиталей

Таблица 5. Типы гибридизации и геометрические формы молекул

Число электронных пар атома А	Тип гибридизации центрального атома А	Расположение электронных пар	Валентный угол	Число связывающих электронных пар	Число неподелённых электронных пар	Геометрическая форма и состав молекулы	Примеры соединений
2	sp	Линейное	180°	2	0	Линейная AB_2	BeH_2 , $BeCl_2$, C_2H_2
3	sp^2	Треугольное	120°	3	0	Плоский треугольник AB_3	BF_3 , C_2H_4
				2	1	Угловая AB_2E	$SnCl_2$
4	sp^3	Тетраэдрическое	$109^\circ 28'$	4	0	Тетраэдр AB_4	CH_4 , CCl_4
		Пирамидальное	$107,3^\circ$	3	1	Тригональная пирамида AB_3E	NH_3 , NF_3
		Угловое	$104,3^\circ$	2	2	Угловая B_2E_2	H_2O , OF_2

Примечание. А, В – атомы, образующие молекулу; Е – неподелённая электронная пара.

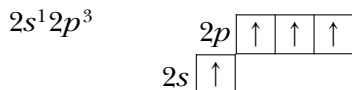


Представления о гибридизации и направленности атомных орбиталей позволяют связать пространственные конфигурации молекул типа AX_n с положением элемента А в периодической системе. Так, атомы элементов II-группы обычно образуют линейные молекулы (например, $BeCl_2$, sp -гибридизация), III-группы – плоские треугольники (BCl_3 , sp^2), IV-группы – тетраэдрические (CH_4 , sp^3), V-группы – в форме треугольной пирамиды (NH_3 , sp^3), VI-группы – угловой конфигурации (H_2O , sp^3).

Рассмотрим примеры образования молекул некоторых соединений.

Молекула метана CH_4 . Центральным атомом в молекуле метана является атом углерода.

Формула и схема электронной конфигурации валентного слоя атома углерода (в возбуждённом состоянии):



Для образования четырёх σ -связей требуются четыре равноценные орбитали. Гибридизации подвергаются одна s - и три p -орбитали. Образуется четыре гибридные орбитали, ориентированные вдоль осей, идущих к вершинам тетраэдра (рис. 9, а).

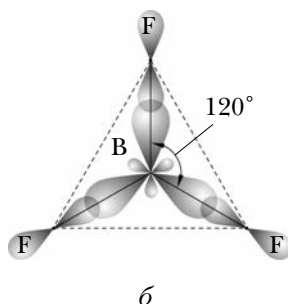
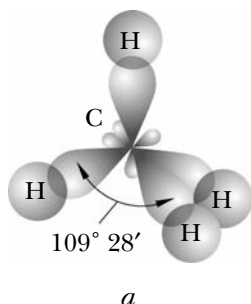
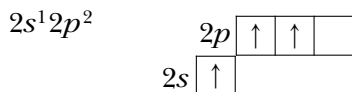


Рис. 9. Схема образования связей в молекулах: *a* — метана CH_4 ; *б* — фторида бора BF_3

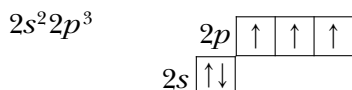
Таким образом, молекула метана имеет тетраэдрическую форму. Валентный угол составляет $109^\circ 28'$.

Молекула фторида бора BF_3 . Центральным атомом в молекуле является атом бора. Формула и схема электронной конфигурации валентного слоя атома бора (в возбуждённом состоянии):



Для образования трёх σ -связей требуются три равноценные орбитали. Гибридизации подвергаются одна s - и две p -орбитали. Образуется три гибридные орбитали, ориентированные вдоль осей, идущих к вершинам равностороннего треугольника (рис. 9, б). Молекула имеет плоскую треугольную конфигурацию. Валентный угол составляет 120° .

Молекула аммиака NH_3 . Центральным атом в молекуле аммиака — атом азота. Формула и схема электронной конфигурации валентного слоя атома азота:



Требуются три равноценные орбитали для образования трёх σ -связей, и одна такая же орбиталь должна быть занята неподелённой электронной парой. Таким образом, всего необходимо четыре гибридные sp^3 -орбитали, ориентированные к вершинам тетраэдра (рис. 10, а). Молекула имеет конфигурацию треугольной (тригональной) пирамиды. Валентный угол составляет $\sim 107,3^\circ$.

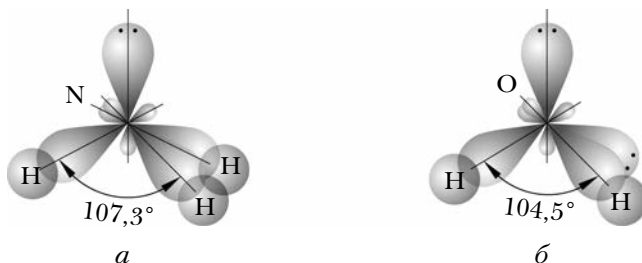
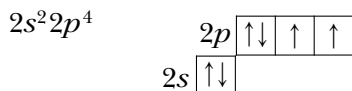


Рис. 10. Схема образования σ -связей в молекулах: а – аммиака NH_3 ; б – воды H_2O

Молекула H_2O . Центральный атом в этой молекуле – атом кислорода. Формула и схема электронной конфигурации валентного слоя атома кислорода:



Для образования двух σ -связей требуются две равноценные орбитали, при этом две такие же орбитали заняты двумя электронными парами. Таким образом, всего необходимо четыре гибридные sp^3 -орбитали. Гибридизации подвергаются одна s - и три p -орбитали. Молекула имеет угловую конфигурацию (рис. 10, б).

Металлическая связь

Рассмотрим другой тип связи – *металлическую*.

Металлическая связь – особый тип связи, возникающий в кристаллах металлов между атомами и ионами металлов в узлах кристаллической решётки и относительно свободными электронами – «электронным газом» (рис. 11).

В кристаллах металлов валентные орбитали атомов перекрываются и образуют совокупность близких по энергии *общих орбиталей*. Валентные электроны свободно перемещаются, являясь общими для всех атомов.

Как же можно объяснить возникновение металлической связи?

При образовании металлического кристалла атомы металла сближаются, атомные орбитали соседних атомов перекрываются. Число связывающих электронов оказывается намного меньше числа общих орбиталей. Сле-

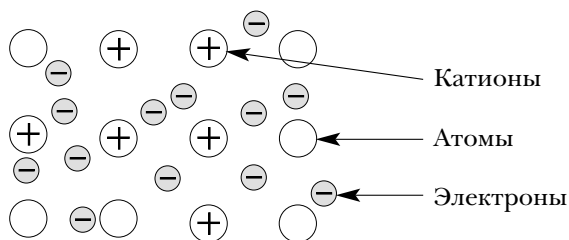


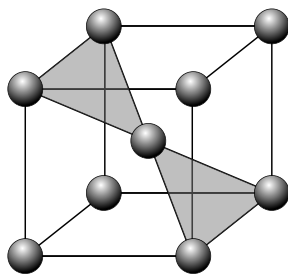
Рис. 11. Схема строения металлической связи

довательно, электроны могут свободно переходить с одной орбитали на другую.

Таким образом, *металлическая связь – ненаправленная, ненасыщенная*, образована небольшим числом делокализованных валентных электронов и большим числом свободных орбиталей.

Наличие металлической связи обуславливает характерные физические свойства металлов и сплавов: высокую тепло- и электропроводность, пластичность, металлический блеск, ковкость, твёрдость.

Вещества с металлической связью имеют металлическую кристаллическую решётку. На рисунке 12 можно увидеть кристаллическую решётку железа и его кристалл.



a



б

Рис. 12. Строение кристалла железа: *a* – модель кристаллической решётки; *б* – внешний вид кристалла

Водородная связь

Другой тип связи, которую мы рассмотрим, – *водородная*. Обсудим тенденции в изменениях температур плавления и кипения водородных соединений халькогенов*: воды H_2O , сероводорода H_2S , селеноводорода

* *Халькогены* (от греч. *chalkós* – «медь», «руда» и *genēs* – «рождающийся») – элементы главной подгруппы VI-группы периодической системы: O, S, Se, Te, Po.

да H_2Se , теллуридоворода H_2Te . Эта тенденция выражена в виде графика (рис. 13).

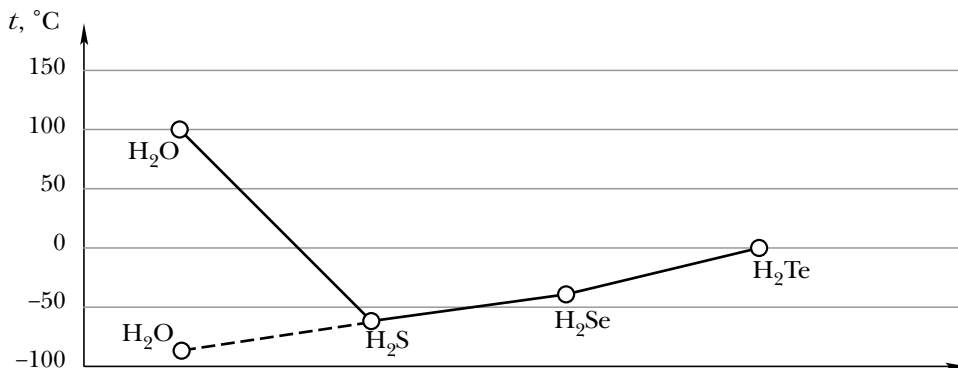


Рис. 13. График, отражающий изменение температуры кипения в ряду халькогеноводородов

Расчётное значение температуры кипения воды -80°C . В действительности вода по сравнению с водородными соединениями других халькогенов имеет аномально высокую температуру кипения: 100°C .

Почему так происходит? Между молекулами воды существуют взаимодействия, называемые *водородной связью*, «сцепляющие» их в ассоциаты. Для разрушения этих ассоциатов и требуется дополнительная энергия.

Водородная связь образуется за счёт сильно поляризованного атома водорода, способного взаимодействовать с атомами, обладающими повышенной электроотрицательностью.

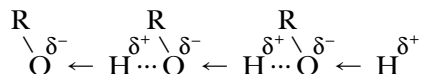
В свою очередь, чтобы атом водорода был сильно поляризован, он должен быть соединён ковалентной связью с атомами элементов с высокой электроотрицательностью: фтора, кислорода, азота.

Возникновение водородной связи обусловлено уникальными особенностями атома водорода: при оттягивании связывающих электронов к более электроотрицательному атому ядро атома водорода «оголяется» — не экранируется другими электронами. Кроме того, атом водорода имеет существенно меньший размер по сравнению с размерами других атомов. Вследствие этого он способен достаточно глубоко внедряться в электронную оболочку электроотрицательного атома другой молекулы.

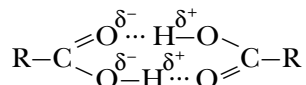
Энергия водородной связи находится в пределах от 4 до 60 кДж/моль. Это примерно в 10 раз слабее энергии ковалентных связей, но при этом в 10 раз сильнее простого межмолекулярного притяжения. На схемах образование водородных связей показывают тремя точками.

Приведём схемы образования водородных связей между молекулами:

а) одноатомных спиртов:



б) одноосновных карбоновых кислот:

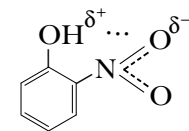


Вещества, между молекулами которых образуются водородные связи, характеризуются более низкой летучестью, более высокими температурами кипения и плавления, лучшей растворимостью в воде.

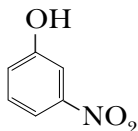
Наличием водородных связей объясняются многие свойства как неорганических, так и органических соединений. Водородные связи определяют структуру льда, белков, нуклеиновых кислот, углеводов и др.



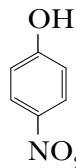
Возможно также образование *внутримолекулярных водородных связей*, например в молекуле *о*-нитрофенола. Именно по этой причине *орто*-изомер обладает меньшей растворимостью, более низкими температурами кипения и более слабыми кислотными свойствами, чем его изомеры *м*- и *п*-нитрофенолы.



о-нитрофенол

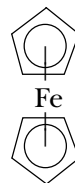


м-нитрофенол



п-нитрофенол

В настоящее время известно много молекул, в которых связь реализуется сразу между несколькими атомами, это так называемые многоцентровые связи. Например, молекула *ферроцена* (дициклопентадиенилжелеза) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, открытого в 1951 г. Т. Кили и П. Посоном. Ферроцен (от лат. *ferrum* – «железо» и нем. *zehn* – «десять») – кристаллическое вещество оранжевого цвета, устойчивое на воздухе, не разлагается при нагревании до 470 °С.



ферроцен

В названии отражено наличие в молекуле этого соединения атома железа и десяти углеродных атомов. Атом железа расположен между двумя плоскими цикlopentadiенильными кольцами («сэндвичевая» структура) и одновременно связан со всеми десятью углеродными атомами. Вокруг атома металла возникает устойчивая 36-электронная оболочка инертного газа криптона. Все атомы углерода

да в ферроцене структурно и химически эквивалентны. Длина каждой связи C—C равна 0,140 нм.

Ферроцен используется для лечения железодефицитной анемии (малокровия), а также производится для применения в качестве *присадки* (вещество, повышающее октановое число бензина) к автомобильному топливу.

Основные выводы

1. Ковалентная связь — связь между атомами за счёт общих электронных пар.
2. Ковалентная связь может быть одинарной, двойной, тройной (по кратности), σ - или π -связью (по способу перекрывания орбиталей), полярной и неполярной и обладает свойствами насыщаемости и направленности.
3. От типа гибридизации центрального атома в молекуле или в сложном ионе зависит пространственное строение молекулы или иона.
4. Ионная связь — связь между ионами за счёт сил электростатического притяжения. Она не обладает свойствами насыщаемости и направленности.
5. В кристаллах металлов существует особый тип связи — металлическая: в узлах кристаллической решётки металла атомы или катионы металла, а между ними — относительно свободные электроны — «электронный газ».
6. При наличии в молекулах веществ атомов водорода, ковалентно связанного с атомами фтора, кислорода или азота, возможна водородная связь. Водородная связь может быть межмолекулярной и внутримолекулярной.

Ключевые понятия. Химическая связь • Ковалентная связь • Ионная связь • Металлическая связь • Водородная связь • Направленность и насыщаемость связи • Диполь • Гибридизация атомных орбиталей • Механизм образования ковалентной связи • Ионные и ковалентные соединения

Вопросы и задания

- ◇ 1. Выберите из списка вещества, в молекулах которых имеется ковалентная полярная связь: O_3 , P_2O_5 , P_4 , CH_3OH , KF , HF , HNO_3 , H_2 , Cl_2O_7 , N_2H_4 .
- ◇ 2. Значения энергии связи в молекулах F_2 , O_2 и N_2 равны 155, 493 и 945 кДж/моль соответственно. Объясните, в чём причина существенного различия в этих величинах.
- ◇ 3. Расположите следующие вещества по возрастанию длины связи в молекулах: H_2 , Br_2 , Cl_2 , HBr , I_2 .
- ❖ 4. Могут ли быть две π -связи: а) между двумя атомами; б) у одного из атомов в бинарном соединении?
- ❖ 5. Сколько σ - и сколько π -связей в молекулах: ортофосфорной кислоты; уксусной кислоты; щавелевой кислоты $HOOC-COOH$; бензойной кислоты C_6H_5COOH ; азотной кислоты?

- ❖ 6. Определите число σ - и π -связей в каждой из молекул:
а) SF_6 , SO_3 , SO_2F_2 , SO_2 , SOF_2 ; б) PCl_5 , P_2O_5 , POCl_3 , PSCl_3 , NOCl .
 - ❖ 7. Объясните образование ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму на примере: а) молекулы CO ; б) иона аммония.
 - ❖ 8. Между молекулами каких веществ возможны водородные связи: вода, метанол, метаналь, муравьиная кислота, фтороводород, бромоводород, аммиак, триметиламин, диметиламин, азотная кислота?
 - ❖ 9. Опишите электронное строение молекул: а) пероксида водорода H_2O_2 ; б) гидразина N_2H_4 ; в) этана C_2H_6 ; г) диборана B_2H_6 . В чём особенности в строении этих молекул? Сколько неполярных и полярных ковалентных связей в каждой из данных молекул?
 - ❖ 10. Укажите степень гибридизации центрального атома в молекулах или ионах:
а) SiCl_4 , OF_2 , NF_3 в) NH_4^+ , BF_4^- , H_3O^+
б) CO_2 , SO_2 , SO_3 г) HCHO , COCl_2
- Какова пространственная конфигурация молекул перечисленных соединений?
- ◆ 11. В каких из приведённых пар соединений химическая связь более полярна:
а) H_2O или H_2S ; б) HCl или HI ; в) CH_4 или NH_3 ?
Дайте мотивированный ответ.

§ 4. Кристаллические решётки. Межмолекулярные взаимодействия

Любое вещество в зависимости от давления и температуры может находиться в одном из четырёх агрегатных состояний: твёрдом, жидком, газообразном или в виде плазмы. При низких температурах и высоких давлениях все вещества находятся в твёрдом (кристаллическом или аморфном) состоянии. Твёрдое или жидкое состояние вещества называют *конденсированным состоянием*.

Известно, что в *газах* расстояния между молекулами достаточно велики, а сами молекулы движутся хаотично. В жидкостях и в твёрдых веществах эти расстояния уже значительно меньше и сопоставимы с размерами самих частиц. В твёрдых веществах частицы (атомы, ионы, молекулы), как правило, располагаются очень компактно в строго определённом порядке. В зависимости от *степени упорядоченности* частиц твёрдые вещества разделяются на **кристаллические** и **аморфные** (некристаллические) **вещества**.

Структура кристаллического вещества характеризуется правильным (регулярным) расположением частиц в строго определённых местах в кристалле.

При мысленном соединении этих точек линиями получается пространственный каркас, который называют **кристаллической решёткой** (рис. 14).

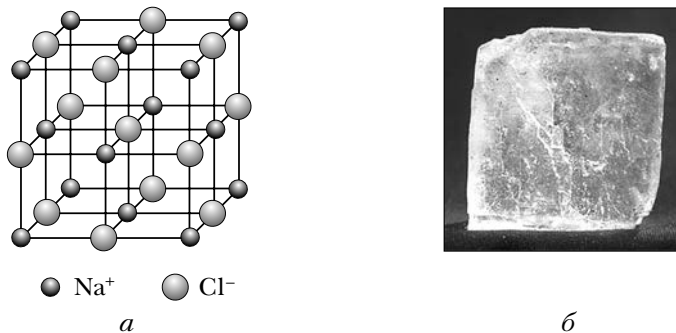


Рис. 14. Строение кристалла хлорида натрия: *а* – шаростержневая модель кристаллической решётки; *б* – внешний вид кристалла поваренной соли

К каждой частице, находящейся в кристалле, вплотную примыкает определённое число соседних частиц, которое равно *координационному числу* частицы. Для разных кристаллов характерны разные координационные числа. Так, в кристалле поваренной соли (см. рис. 14, *а*) около каждого иона хлора располагается шесть ионов натрия, а около каждого иона натрия — шесть ионов хлора. Это значит, что координационные числа обоих ионов равны 6.

Как правило, кристаллическую решётку можно представить в виде совокупности одинаковых повторяющихся структурных единиц. Они носят название **элементарных ячеек кристалла** (рис. 15).

Способ плотной упаковки зависит от взаимного расположения частиц в элементарных ячейках, составляющих тот или иной кристалл (рис. 16).

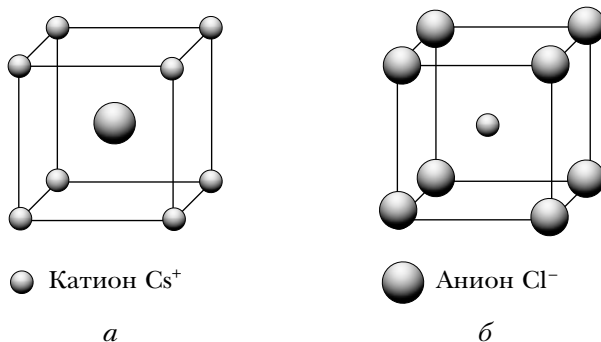


Рис. 15. Модели строения элементарных ячеек кристалла хлорида цезия:
 a – в вершине расположен катион Cs^+ ; b – в вершине расположен анион Cl^-



Рис. 16. Модели, демонстрирующие плотную упаковку элементарных ячеек кристаллов: *a* – хлорида натрия; *б* – хлорида цезия

Так, элементарной ячейке NaCl соответствует *кубическая границен-трированная* решётка (т. е. в центре каждой грани куба находится частица), а элементарной ячейке кристалла CsCl – *кубическая объёмно-цент-рированная* упаковка (частица расположена в центре куба). Существуют и другие способы плотной упаковки.


В узлах кристаллической решётки могут быть атомы, молекулы или ионы. Различают несколько типов кристаллических решёток (табл. 6).

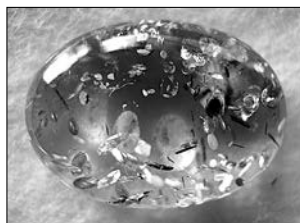
Таблица 6. Типы кристаллических решёток

Тип кристаллической решётки	Частицы в узлах кристаллической решётки	Факторы, обуславливающие взаимодействие между частицами в узлах решётки	Свойства веществ, $t_{пл}$	Примеры твёрдых веществ
Атомная	Атомы	Ковалентная связь	Прочная решётка, высокие значения $t_{пл}$	Алмаз, графит
Молекулярная	Молекулы	Межмолекулярное взаимодействие	Непрочная связь, низкие значения $t_{пл}$	Иод, лёд, твёрдый углекислый газ
Ионная	Ионы	Ионная связь (электростатическое притяжение)	Относительно прочная решётка, средние значения $t_{пл}$	Соли, щёлочи
Металлическая	Атомы или катионы металлов	Электронный газ – относительно свободные электроны	Относительно прочная решётка, средние значения $t_{пл}$	Металлы

В случае ковалентной связи возможны два типа решёток — *атомная* или *молекулярная*. Между ними имеются существенные различия. В **веществах молекулярного строения** ковалентные связи используются для образования молекул из атомов, а между молекулами возможны только межмолекулярные взаимодействия. Силы межмолекулярного взаимодействия довольно слабы, поэтому и кристаллические решётки не являются прочными. Вещества с таким типом кристаллических решёток характеризуются, как правило, низкими температурами плавления. Очень часто при обычных условиях они находятся в газообразном (CO_2 , N_2 , O_2 , CH_4) или в жидком состоянии (H_2O , Br_2 , C_5H_{12}), реже — в твёрдом ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, I_2).

В случае **атомной** кристаллической решётки ковалентные связи используются для связывания атомов в единый кристалл, поэтому атомные кристаллические решётки характеризуются высокой прочностью. Вещества с атомной кристаллической решёткой обладают очень высокими значениями температур плавления. При обычных условиях они находятся в твёрдом состоянии. Примерами таких веществ могут служить алмаз, графит, кремний, диоксид кремния.

 Существуют твёрдые вещества, частицы которых не характеризуются строгой упорядоченностью, не имеют определённой температуры плавления, не могут образовывать правильную кристаллическую решётку. Их называют **аморфными** (от греч. *a* — «отрицательная частица» и *morphē* — «вид», «форма»), например пластмассы, стекло (рис. 17). В литературе даже иногда вместо термина «аморфный» употребляют слово «стеклообразный».



а



б



в

Рис. 17. Аморфные вещества: *а* — янтарь; *б* — стекло; *в* — воск

Расплавленное стекло при охлаждении не кристаллизуется, поскольку его вязкость так быстро возрастает, что ионы не успевают перестроиться и образовать кристаллическую решётку. Однако в особых условиях всё-таки удаётся получить и кристаллические вкрапления в аморфной массе стекла. Такие материалы называются *ситаллами*.

Межмолекулярное взаимодействие



Взаимодействие между молекулами является причиной конденсации газов и перехода их в твёрдое и жидкое состояние. Первую формулировку сил межмолекулярного взаимодействия в 1871 г. дал голландский учёный Я.Д. Ван-дер-Ваальс, поэтому их называют *вандერваальсовыми силами*.

Среди всех видов вандерваальсового взаимодействия выделяют силы ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействия.

В случае *ориентационного взаимодействия* полярные молекулы ориентируются в пространстве так, что отрицательные концы диполей одних молекул повернуты к положительным концам диполей других молекул. Энергия такого взаимодействия определяется электростатическим притяжением диполей. Чем больше дипольный момент, тем сильнее межмолекулярное притяжение.

В случае *индукционного взаимодействия* полярная молекула увеличивает полярность соседней молекулы. Таким образом, под влиянием диполя одной молекулы может увеличиваться диполь другой молекулы, и неполярная молекула может стать полярной. Дипольный момент, появляющийся в результате поляризации другой молекулой или ионом, называется *индуцированным* дипольным моментом.

У неполярных молекул ориентационное и индукционное взаимодействие отсутствуют. Тем не менее известно, что такие газы, как водород, азот, благородные газы, сжижаются и даже могут переходить в твёрдое состояние.

Для объяснения этих фактов было введено понятие *дисперсионных сил межмолекулярного взаимодействия*. Эти силы действуют между любыми атомами и молекулами независимо от их строения. Они вызываются мгновенными дипольными моментами. В каждый данный момент времени направление диполей может быть иным.

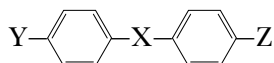
Жидкие кристаллы

При охлаждении некоторые жидкие вещества переходят в новое состояние, похожее одновременно и на жидкое, и на твёрдое. В этом состоянии вещество полупрозрачно или непрозрачно, сохраняет текучесть, но уже обладает определённой упорядоченностью структуры.

Такое состояние вещества называют *жидкокристаллическим*. По степени молекулярной упорядоченности жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между твёрдыми кристаллами и жидкостями.

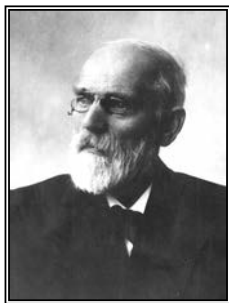
Чаще жидкокристаллическое состояние встречается у органических веществ.

Большое количество жидкокристаллических соединений может быть изображено общей формулой:



где X обычно $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{HC}=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$. Концевыми группами Y и Z могут быть алкильные и алкоксильные группировки, галогены, циано-, нитро- и аминогруппы и др. Одно из важных направлений использования жидких кристаллов — *термография*. Подбирая состав жидкокристаллического вещества, создают индикаторы для разных диапазонов температуры и для различных конструкций. В виде плёнки их наносят на интегральные схемы и печатные платы электронных схем. Неисправные элементы — сильно нагретые или холодные, неработающие — сразу заметны по ярким цветовым пятнам. В медицине жидкокристаллический индикатор быстро диагностирует опухоль или скрытое воспаление. С помощью жидких кристаллов обнаруживают пары вредных химических соединений и опасные для человека гамма- и ультрафиолетовые излучения.

На основе жидких кристаллов созданы измерители давления, детекторы ультразвука. Самая многообещающая область применения жидких кристаллов — *информационная техника*. Также всем известны телевизоры и мониторы с жидкокристаллическим экраном. Такие приборы дают изображение высокого качества, потребляя меньше энергии.



Ян Дидерик
Ван-дер-Ваальс
(1837–1923)



Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс — голландский физик. Вывел уравнение состояния для идеальных газов.

Ван-дер-Ваальс получил в 1910 г. Нобелевскую премию по физике «за работу над уравнением состояния газов и жидкостей». По словам Оскара Монтелиуса, члена Шведской королевской академии наук, «исследования Ван-дер-Ваальса имеют огромное значение не только для чистой науки. Современное конструирование холодильных установок, которые ныне являются столь мощным фактором нашей экономики и индустрии, базируется в основном на теоретических исследованиях награждённого».

Основные выводы

1. Каждое кристаллическое вещество характеризуется строго определённым расположением частиц вещества в трёхмерном пространстве.
2. Существуют различные типы кристаллических решёток: атомная, молекулярная, ионная и металлическая.
3. Тип кристаллической решётки оказывает существенное влияние на свойства вещества.
4. Силы межмолекулярного взаимодействия — вандерваальсовы силы — имеют электростатическую природу. Существуют силы ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействия.

Ключевые понятия. Кристаллические и аморфные вещества • Кристаллическая решётка • Элементарная ячейка кристалла • Узлы кристаллических решёток • Типы кристаллических решёток: атомная, молекулярная, ионная, металлическая • Вещества молекулярного строения • Ван-дер-Ваальсовы силы • Межмолекулярное взаимодействие

Вопросы и задания

- ◇ 1. Приведите примеры, доказывающие, что тип кристаллической решётки оказывает влияние на физические свойства вещества.
- ◇ 2. Какие кристаллические решётки характерны для веществ с ковалентной, ионной и металлической типами связи?
- ◇ 3. Какой тип кристаллической решётки характерен для H_2O , KOH , CH_3COOH , SiO_2 , NH_3 , CO_2 ?
- ❖ 4. Объясните, в чём различие в строении кристаллических решёток графита и алмаза, стекла и кварца.
- ◆ 5. Что такое «жидкие кристаллы»? Используя дополнительную литературу и другие источники информации, приведите примеры веществ, способных находиться в жидкокристаллическом состоянии, и укажите области их применения.
- 6. Подготовьте реферат на тему «Из истории производства стекла» (по работам М.В. Ломоносова и Д.И. Менделеева).
- ⊗ 7. *Лауреаты Нобелевской премии по химии.* Э. Резерфорд.
- ⊗ 8. *Страницы Российской истории химии.* Д.И. Менделеев.

§ 5. Тепловые эффекты реакций. Энтальпия. Термохимические уравнения

Почему при взаимодействии одних веществ химическая реакция идёт, а при взаимодействии других — нет? Почему одни химические процессы обратимы, а другие практически доходят до конца? Можно ли заранее предсказать результат химической реакции? Ответить на эти вопросы нам поможет термодинамика.

Термодинамика — наука о превращении одних видов энергии и работы в другие. Термин образован от греческих слов *therme* — «тепло» и *dy-namis* — «сила», «мощь». Термодинамика как наука сформировалась к середине XIX в. и на первых этапах своего развития изучала соотношения между теплотой и механической работой. Тот раздел термодинамики, который рассматривает превращения энергии и работы при химических реакциях, называется *химической термодинамикой*.

С открытием других форм энергии (электрической, химической и т. д.) расширялась и область практического применения термодинамических методов, особое место среди которых заняла химическая термодинамика.

Важнейшие понятия химической термодинамики

Рассмотрим основные понятия химической термодинамики.

Система — произвольно выбранная часть пространства со всеми включёнными в неё компонентами, отделённая от окружающего пространства реальной или воображаемой поверхностью.

Системы могут быть:

- *открытыми* (происходит обмен энергией и веществом с окружающей средой);
- *закрытыми* (происходит обмен энергией с окружающей средой, но не происходит обмен веществом);
- *изолированными* (нет обмена с окружающей средой ни энергией, ни веществом).

Часть объёма системы, обладающая во всех своих точках одинаковыми физическими и химическими свойствами и отделённая от других частей системы поверхностью раздела, называется **фазой**. Например, при 0 °С лёд, вода и образующийся над ними пар формируют гетерогенную систему из трёх фаз: твёрдой, жидкой и газообразной.

По количеству фаз системы подразделяют на *гомогенные* и *гетерогенные*.

Гомогенной является система, состоящая из одной фазы. Например, смеси газов (воздух) или истинные растворы (раствор поваренной соли или сахара в воде) и т. д. **Гетерогенная система** состоит из нескольких фаз, имеющих границу раздела. В такой системе могут содержаться различные вещества или одно вещество, но в разных агрегатных состояниях.

Термодинамический подход к химическим превращениям заключается в том, что рассматривается изменение свойств химической *системы* в результате её перехода из одного состояния в другое. Количественной мерой изменения свойств в термодинамике служит изменение *функций состояния*. Функции состояния зависят только от состояния системы и не зависят от пути, в результате которого это состояние достигнуто.

Одной из важнейших термодинамических функций системы является её энергия. Полная энергия системы состоит:

- из *кинетической энергии* движения системы как целого объекта;
- *потенциальной энергии*, обусловленной положением системы в каком-либо внешнем поле;
- *внутренней энергии* химической системы.

Обычно химические реакции осуществляются при отсутствии сильных электрических и магнитных полей, а воздействие гравитационного поля Земли на химические реакции незначительно. В этом случае изменение кинетической и потенциальной энергии можно не учитывать и считать, что изменение полной энергии системы определяется лишь изменением её внутренней энергии.

В своей эволюции термодинамика пришла к некоторым основным обобщениям, получившим названия **начал термодинамики**. Этих начал — три. Всё остальное содержание термодинамики есть следствия из них.

Внутренняя энергия. Энтальпия

Внутренняя энергия (U) — это общий запас энергии системы, который складывается из энергии движения и взаимодействия атомов, молекул; энергии движения и взаимодействия ядер и электронов в атомах, молекулах и кристаллах; внутриядерной энергии и др.

Абсолютные значения внутренней энергии невозможно измерить непосредственно, в частности, из-за того, что нельзя привести тело в состояние, лишённое внутренней энергии, и принять его за точку отсчёта. Именно поэтому говорят лишь об изменении внутренней энергии (ΔU) в том или ином процессе.

Предположим, что некоторая система за счёт поглощения теплоты (Q) переходит из состояния 1 в состояние 2. В общем случае эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы (ΔU) и на совершение работы против внешних сил (A):

$Q = \Delta U + A$ — **первый закон**, или первое начало, термодинамики. Первое начало термодинамики — закон сохранения и превращения энергии.

Приведённое уравнение является выражением закона сохранения энергии. Он гласит, что *энергия не возникает и не исчезает бесследно, а только переходит из одной формы в другую*.

Сумма изменения внутренней энергии и совершённой системой (или над ней) работы равна сообщённой (или выделенной ею) теплоте. Так, если теплота сообщается газу в цилиндре, закрытом поршнем, то газ:

- а) нагревается, т. е. его внутренняя энергия (U) возрастает;
- б) расширяется, т. е. производит работу по подъёму поршня (A).

Для химических реакций под работой против внешних сил, как правило, подразумевается работа против внешнего давления. В первом приближении при *изобарном процессе* ($p = \text{const}$) она равна произведению давления p на изменение объёма системы (ΔV) при переходе её из состояния 1 в состояние 2:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

При *изохорном процессе* ($V = \text{const}$) изменения объёма системы не происходит и $A = 0$. Тогда переходу системы из состояния 1 в состояние 2 отвечает равенство:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Таким образом, если химическая реакция происходит при постоянном объёме, то выделение или поглощение теплоты Q_V связано с изменением внутренней энергии системы.

При *изобарном процессе* ($p = \text{const}$) тепловой эффект Q_p равен:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \text{ или } Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Введём обозначение: $U + pV = H$ (H — от англ. *heat* — «жар», «теплота»).

Величину H называют **энтальпией** (от греч. *enthalpo* — «теплосодержание»).

$$\text{Тогда } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Таким образом, если при изохорном процессе энергетический эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = \Delta U$$

то в случае изобарного процесса он равен изменению энтальпии системы:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

подавляющее большинство химических реакций происходит при постоянном давлении. Поэтому в дальнейшем более подробно рассмотрим *изобарные процессы* и оценим энергетический эффект реакции изменением величины энтальпии системы.

Энтальпия (теплота) образования

Изменение энтальпии характеризует с энергетической стороны не только реакцию, но и само химическое соединение, образующееся в данной реакции. В термохимических расчётах используются значения энтальпии (теплоты) образования веществ.

Энтальпия образования — тепловой эффект реакции образования 1 моль соединения из простых веществ.

Обычно используют *стандартные энтальпии образования*; их обозначают ΔH_{298}° .

Стандартные энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (газообразный кислород, жидкий бром, кристаллический иод, ромбическая сера, графит и т. д.), принимают равными нулю.

Стандартные энтальпии образования некоторых веществ приведены в таблице 7.

Таблица 7. Стандартная энтальпия образования некоторых веществ

Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль
Ag ₂ O (к.)	–30,54	HF (г.)	–273,30
Al ₂ O ₃ (к.)	–1676,00	H ₂ O (ж.)	–285,83
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к.)	–3442,20	H ₂ SO ₄ (ж.)	–814,20
CO (г.)	–110,50	KCl (к.)	–435,90
CO ₂ (г.)	–393,50	KNO ₃ (к.)	–493,20
CaCO ₃ (к.)	–1206,90	KOH (к.)	–425,80
CaCl ₂ (к.)	–796,30	MgO (к.)	–601,49
CaF ₂ (к.)	–1220,50	NO (г.)	90,25
Cl ₂ O (г.)	75,73	NaOH (к.)	–425,60

Поскольку синтезировать один и тот же продукт можно различными способами, для однозначной характеристики его термодинамических свойств применяют такую реакцию, где в качестве исходных веществ участвуют простые вещества в своих термодинамически устойчивых (или стандартных) состояниях.

Стандартным называется состояние, при котором давление всех газообразных веществ равно 1 атм, а концентрация всех веществ в растворе

равна 1 моль/л. Чаще всего стандартную теплоту образования относят к температуре 25 °С (298,15 К). Теплота образования всех простых веществ по определению принята за ноль.

Тепловые эффекты химических реакций

Тепловые эффекты реакций определяют как экспериментально, так и с помощью термохимических расчётов.

При *экзотермических* реакциях теплота выделяется, т. е. уменьшается энтальпия, или внутренняя энергия, системы, и значения ΔH и ΔU для них отрицательны: $\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$.

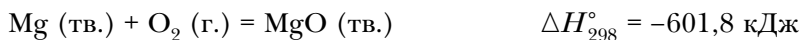
При *эндотермических* реакциях теплота поглощается, т. е. H и U системы возрастают, а ΔH и ΔU имеют положительные значения: $\Delta H > 0$, $\Delta U > 0$.

Для того чтобы можно было сравнить энергетические эффекты различных процессов, термохимические расчёты обычно относят к 1 моль вещества и условиям, принятым за стандартные: давлению 101 325 Па и температуре 25 °С (298,15 К). Стандартные тепловые эффекты принято обозначать ΔH_{298}° (ΔU_{298}°).

Уравнения химических реакций с указанием теплового эффекта называются **термохимическими уравнениями**.

Тепловой эффект реакции зависит от агрегатного состояния реагентов. В термохимических уравнениях указывается фазовое состояние реагирующих и образующихся веществ: г. — газовое, ж. — жидкое, к. — кристаллическое, тв. — твёрдое, р. — растворённое.

Ниже приведены примеры термохимических уравнений реакций:



Из значений теплового эффекта следует, что первая реакция является экзотермической, а вторая — эндотермической.

Основные выводы

1. Возможность самопроизвольного осуществления той или иной реакции при данных условиях помогает оценить химическая термодинамика.
2. Термохимическим уравнением называют уравнение химической реакции с указанием теплового эффекта.
3. Тепловой эффект химической реакции можно оценить по изменению энтальпии ΔH . В случае экзотермической реакции $\Delta H < 0$, в случае эндотермической — $\Delta H > 0$. В справочниках обычно указывают значение энтальпии, приведённое для стандартных условий ($T = 298 \text{ К}$, $p = 101\,325 \text{ Па}$).

Ключевые понятия. Термодинамика • Система, фаза • Системы гетерогенные и гомогенные • Начала термодинамики • Внутренняя энергия системы

• Первый закон термодинамики • Энтальпия образования • Тепловой эффект химической реакции • Термохимическое уравнение

Вопросы и задания

- ◆ 1. Сформулируйте первый закон термодинамики. Как в свете этого закона связаны теплота и работа?
- ❖ 2. Почему в термохимических уравнениях важно указывать агрегатное состояние веществ?
- ❖ 3. Почему при расширении газа в открытом сосуде произойдёт его охлаждение?
- ◆ 4. Почему для экзотермических реакций значение изменения энтальпии отрицательно, а для эндотермических — положительно?
- ◆ 5. Используя Приложение 2, составьте термохимические уравнения реакций:
 - а) горения натрия и калия в хлоре;
 - б) синтеза оксида азота (II) и оксида углерода (II) из простых веществ.
- ❖ 6. Почему энергетический эффект реакции, происходящей при постоянном давлении, отличается от энергетического эффекта той же реакции, происходящей при постоянном объёме? Ответ обоснуйте.
- ❖ 7. Как рассчитать тепловой эффект реакции по данным об энтальпии образования участников реакции?
- ◆ 8. Известно, что многие химические процессы сопровождаются выделением тепла. Это явление можно использовать, например, в походных условиях. При этом исходные вещества и продукты реакции не должны быть дорогими и опасными в обращении. Кроме того, нежелательно выделение газов в ходе реакции. Предложите рецепты:
 - а) одноразовых «химических грелок» для разогрева консервов и согревания рук в походе. Опишите их устройство и приведите уравнение реакции;
 - б) «химических грелок», которые можно использовать несколько раз, возвращая их в исходное состояние, например нагреванием.

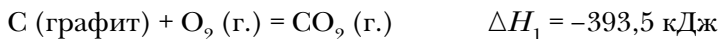
§ 6. Закон Гесса

В основе термохимических расчётов лежит закон, сформулированный русским учёным-химиком Германом Ивановичем Гессом в 1841 г.

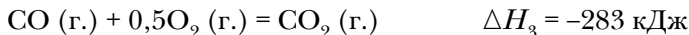
Тепловой эффект зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.

Таким образом, тепловой эффект любой реакции не зависит от того, образовалось ли сложное вещество сразу из исходных веществ, или оно получилось в результате ряда последовательных реакций.

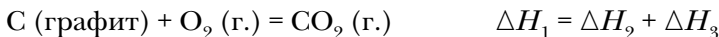
Рассмотрим процесс образования углекислого газа. Его можно рассматривать как непосредственный результат взаимодействия простых веществ — графита и кислорода (значения энтальпии приведены для стандартных условий: $T = 298 \text{ К}$ и $p = 101,3 \text{ кПа}$):



или как результат процесса, протекающего через промежуточную стадию образования и сгорания оксида углерода (II):



суммарное уравнение:



Этот пример показывает, что тепловые эффекты образования CO_2 непосредственно из простых веществ или через промежуточную стадию образования и последующего окисления CO равны:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Приведённые рассуждения можно представить в виде *энтальпийной диаграммы* (рис. 18), которая иллюстрирует изменение энтальпии в ходе реакций.

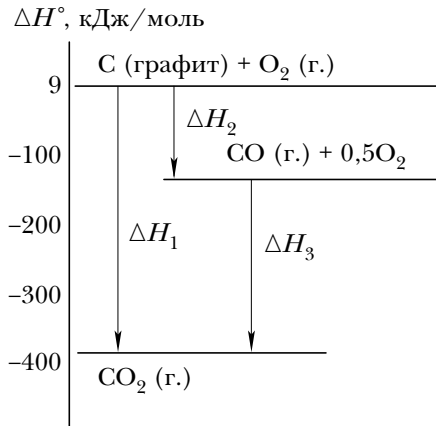


Рис. 18. Энтальпийная диаграмма процессов окисления графита и CO

Различие в значениях энтальпии исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов на диаграмме соответствует тепловым эффектам рассматриваемых реакций.

По энтальпийной диаграмме (см. рис. 18) или приведённому выше равенству нетрудно вычислить одну из величин ΔH , зная две другие.

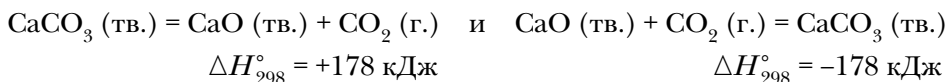
Тепловые эффекты образования CO_2 (ΔH_1) и горения CO (ΔH_3) определяются экспериментально. Тепловой же эффект образования CO (ΔH_2) измерить невозможно, ведь при горении угля в условиях недостатка кислорода образуется смесь CO и CO_2 . Тогда теплоту образования CO можно рассчитать по известным значениям ΔH_1 и ΔH_3 .

Закон Гесса справедлив для любых химических процессов, происходящих с изменением энергии. Кроме тепловых эффектов химических реакций, с его помощью можно рассчитывать энергии химических связей, кристаллических решёток, теплоту растворения и др.

Следствия из закона Гесса

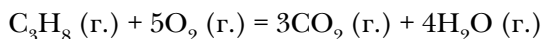
Большое практическое значение имеют следствия из закона Гесса.

1. В случае обратимой реакции энтальпия прямой реакции равна энтальпии обратной реакции, взятой с противоположным знаком, например:



2. Тепловой эффект реакции равен сумме значений энтальпии образования продуктов реакции за вычетом суммы значений энтальпии образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Запишем уравнение реакции горения пропана и укажем агрегатное состояние всех веществ, участвующих в реакции:



Так как значения стандартной теплоты образования различных веществ можно найти в справочнике, то не составит особого труда рассчитать тепловой эффект практически любой реакции. Рассчитаем тепловой эффект реакции горения пропана C_3H_8 .

Найдём значения энтальпии образования веществ (см. Приложение 2), участвующих в реакции, и поместим их в таблицу.

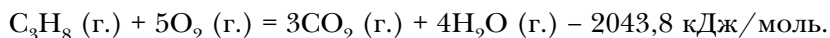
Вещество	$\text{C}_3\text{H}_8 (\text{г.})$	$\text{O}_2 (\text{г.})$	$\text{CO}_2 (\text{г.})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{г.})$
ΔH_{298}° , кДж/моль	-103,9	0	-393,5	-241,8

Вычислим тепловой эффект реакции:

$$\Delta H_{298}^\circ = [3\Delta H_{298}^\circ (\text{CO}_2) + 4\Delta H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_{298}^\circ (\text{C}_3\text{H}_8) + 5\Delta H_{298}^\circ (\text{O}_2)] =$$

$$= 3 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-241,8) - (-103,9) - 5 \cdot 0 = -2043,8 \text{ (кДж/моль)}.$$

Запишем термохимическое уравнение:



Данная реакция – экзотермическая, $\Delta H_{298}^\circ < 0$.



Герман Иванович
Гесс
(1802–1850)



Герман Иванович Гесс — русский химик, академик Петербургской академии наук. Профессор Петербургского технологического и горного институтов. Один из основоположников термохимии. В 1840 г. открыл основной закон термохимии. Установил каталитические и адсорбционные свойства мелкораздробленной платины; открыл сахарную кислоту. Предложил способ получения теллура из теллурида серебра. В его честь теллурид серебра назван гесситом. Г.И. Гесс также занимался вопросами методики преподавания химии. Его учебник «Основания чистой химии» (1834) выдержал семь изданий.

Основные выводы

1. В термохимических расчётах используется закон Гесса.
2. Закон Гесса даёт возможность рассчитать тепловой эффект реакции.
3. Тепловой эффект зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса.

Ключевые понятия. Закон Гесса • Следствия из закона Гесса

Вопросы и задания

- ♦ 1. Приведите пример реакции, которую можно осуществить в несколько стадий. Сравните значение теплового эффекта этой реакции и сумму тепловых эффектов реакций, осуществляющихся на каждой стадии.
- ♦ 2. Используя справочные данные (см. Приложение 2), рассчитайте тепловой эффект реакций:
 - а) $\text{Mg (тв.)} + \text{CuO (тв.)} \rightarrow \text{Cu (тв.)} + \text{MgO (тв.)}$
 - б) $\text{H}_2\text{S (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} \rightarrow \text{SO}_2 \text{ (г.)} + \text{H}_2\text{O (г.)}$
 - в) $\text{KClO}_3 \text{ (тв.)} \rightarrow \text{KCl (тв.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)}$
- ❖ 3. При реакции 20 г смеси порошков алюминия и магнитного железняка Fe_3O_4 выделилось 60 кДж теплоты. Определите состав исходной смеси в массовых долях, если теплота образования оксида алюминия равна 1672 кДж/моль, а теплота образования Fe_3O_4 равна 1116 кДж/моль.
- ❖ 4. Два сосуда одинакового объёма соединены между собой посредством крана. В одном из сосудов находится оксид азота (II), а в другом — кислород. Газы в сосудах находятся под одинаковым давлением. Изменится ли давление в сосудах, если открыть кран и дать газам перемешаться? Ответ поясните.
- ❖ 5. В закрытом сосуде в кислороде сожгли кусочек простого вещества. Когда сосуд остыл до первоначальной температуры, то оказалось, что давление в нём не изменилось. Продукт сгорания не имел никакого запа-

ха. Определите, какое вещество сгорело (объёмом вещества по сравнению с объёмом сосуда можно пренебречь).

- ◆ 6. Масса 2 л смеси водорода, метана и оксида углерода (II) при 18 °C и давлении $9,64 \cdot 10^4$ Па равна 1,6 г. Для полного сгорания 1 объёма этой смеси требуется 1,4 объёма кислорода. Вычислите объёмные доли газов в смеси.
- ◆ 7. Теплота сгорания металлов в кислороде с образованием 1 моль оксида составляет: MgO – 600 кДж; NiO – 240 кДж; TiO₂ – 944 кДж; Al₂O₃ – 1676 кДж. Какие из этих металлов могут быть получены алюмотермически?

§ 7. Энтропия

Осуществление экзотермических реакций является энергетически выгодным процессом. Тем не менее известны многие химические и физические процессы, являющиеся эндотермическими. Следовательно, по одному только изменению энтальпии нельзя судить о том, будет ли *самопроизвольно* осуществляться данная реакция или нет. Чтобы предсказать такую возможность, необходимо ввести ещё одну термодинамическую функцию состояния, называемую *энтропией* S . Всеми процессами в изолированных системах управляет энтропия: самопроизвольные процессы идут только в направлении увеличения энтропии. Чем выше температура, тем больше роль энтропии.

Термин «энтропия» образован от греческого слова *entropia* – «превращение», «поворот». Понятие энтропии было введено в науку немецким физиком Рудольфом Клаузиусом в 1854 г.



Системы, в которых осуществляются химические реакции, состоят из очень большого числа частиц. Самопроизвольно могут проходить только те процессы, которые приведут систему в менее упорядоченное состояние.

Состояние системы, которое характеризуется обычными термодинамическими параметрами (такими как давление, температура, объём, концентрация вещества), называется **макросостоянием**. Но у любой частицы такой системы непрерывно изменяются координаты, скорость движения, импульс и энергия. Совокупность таких мгновенных характеристик каждой из частиц называют **микросостояниями**.

Каждому макросостоянию системы соответствует огромное число микросостояний. Если система находится в равновесии, то её микросостояния меняются непрерывно, но при этом макросостояние в целом остаётся неизменным. Число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние системы, называют **термодинамической вероятностью**. Термодинамическую вероятность (число микросостояний системы) обозначают символом ω .

В 1877 г. австрийский физик Людвиг Больцман связал энтропию с термодинамической вероятностью уравнением, получившим название *уравнение Больцмана*:

$$S = k \cdot \ln w$$

Коэффициент k — это *постоянная Больцмана* — отношение универсальной газовой постоянной к постоянной Авогадро:

$$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$$

Единицей энтропии является 1 Дж/К.

В соответствии с уравнением Больцмана энтропия рассматривается как мера *термодинамической вероятности состояния веществ и систем*.

Известно, что наиболее вероятным является состояние системы с большей степенью хаотичности, или неупорядоченности.

Проведём следующий эксперимент. Выберем процесс, в котором не происходит выделения или поглощения теплоты, чтобы исключить влияние изменения энтальпии. Таким процессом может быть, например, расширение разреженного газа.

На рисунке 19 изображён сосуд, состоящий из двух колб. Колбы соединены друг с другом трубкой, снабжённой краном. Пусть в колбе А — водород, а в колбе Б — гелий. Если открыть кран, то газы начнут самопроизвольно смешиваться в результате диффузии.

После смешивания газы будут находиться в состоянии с большей степенью беспорядка, чем до смешивания, и именно это состояние будет наиболее вероятным. Следовательно, *после смешивания газы обладают большей энтропией*.

Таким образом, состояние с большей степенью беспорядка обладает и большей энтропией.

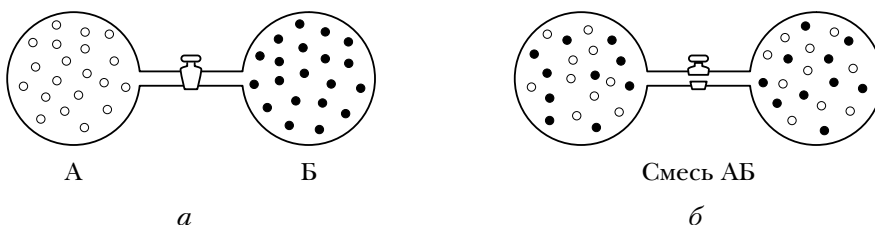


Рис. 19. Смешивание газов: *а* — исходное состояние системы, кран закрыт; *б* — состояние системы после открывания крана

Энтропия является мерой неупорядоченности в системе.

Отметим, что частицы газа гораздо менее упорядочены, чем частицы твёрдого вещества. Следовательно, энтропия газов выше, чем энтропия твёрдых веществ.

В химической реакции всегда происходит изменение энтропии. Если мы хотим предсказать возможность самопроизвольного осуществления той или иной химической реакции, то необходимо учитывать как изменение энтальпии, так и изменение энтропии в ходе этой реакции.

Второе начало термодинамики

Второй закон, или второе начало, термодинамики утверждает, что *все самопроизвольно протекающие процессы обязательно сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и её окружения.*

Второй закон термодинамики является одним из наиболее общих положений всей науки в целом. Главная идея заключается в том, что в любой изолированной системе, которая не находится в состоянии равновесия, с течением времени происходит *постоянное возрастание степени беспорядка*, т. е. увеличение энтропии.



Второй закон термодинамики формулировался разными учёными по-разному.

- Невозможна самопроизвольная передача теплоты от более холодного к более горячему телу (*Р. Клаузиус*).
- При самопроизвольных процессах в системах, имеющих постоянную энергию, энтропия всегда возрастает (*Р. Клаузиус*).
- Состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым состоянием для изолированной системы (*Э. Ферми*).
- Каждый физический или химический процесс в природе происходит таким образом, чтобы увеличивалась сумма энтропии всех тел, которые принимают участие в этом процессе (*М. Планк*).

Из второго начала термодинамики следует, что для любых самопроизвольных процессов $\Delta S_{\text{полн}} > 0$, где полное (суммарное) изменение энтропии в результате химического или физического превращения ($\Delta S_{\text{полн}}$) определяется выражением:

$$\Delta S_{\text{полн}} = \Delta S_{\text{система}} + \Delta S_{\text{окружение}}$$

Стандартная молярная энтропия.

Изменения энтропии в химических реакциях

Энтропия 1 моль вещества в его стандартном состоянии при соответствующей температуре называется **стандартной молярной энтропией**, обозначается символом S° и имеет размерность Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.

В таблице 8 указаны стандартные молярные энтропии ряда элементов и соединений при температуре 25 °С. Обратите внимание, что стандартная молярная энтропия газов, как правило, имеет намного большие значения по сравнению с энтропией твёрдых тел. Энтропия любого фиксированного количества вещества увеличивается в следующей последовательности:

твёрдое вещество → жидкость → газ.

Изменение стандартной молярной энтропии в химической реакции определяется уравнением:

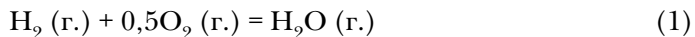
$$\Delta S_m^\circ = \sum \Delta S_m^\circ (\text{продукты}) - \sum \Delta S_m^\circ (\text{реагенты})$$

Таблица 8. Значения стандартной молярной энтропии некоторых веществ S° (298 К)

Твёрдые вещества	$S^\circ_{298},$ Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	Жидкие вещества	$S^\circ_{298},$ Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	Газообразные вещества	$S^\circ_{298},$ Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
С (алмаз)	2,4	H ₂ O (г.)	189,0	H ₂	131,0
Cu	33,1	Hg	76,0	CH ₄	186,2
CaO	38,1	Br ₂	156,6	O ₂	205,0
KCl	82,6	C ₂ H ₅ OH	160,7	CO ₂	213,6
CaCO ₃	88,0	C ₆ H ₆	173,3	Cl ₂	233,0
KClO ₃	143,0	CHCl ₃	201,8	NO ₂	239,9

Рассмотрим пример вычисления изменения стандартной молярной энтропии для процесса полного сгорания 1 моль газообразного водорода при 25 °С, пользуясь данными, которые приведены в таблице 8.

Составим уравнение рассматриваемой реакции:



Применяя уравнение (1), находим:

$$\Delta S_m^\circ = \Delta S_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{г.}) - [\Delta S_m^\circ (\text{H}_2, \text{г.}) + 0,5\Delta S_m^\circ (\text{O}_2, \text{г.})]$$

Подстановка в это уравнение значений энтропии при температуре 298 К из таблицы 8 даёт:


$$\begin{aligned} \Delta S_m^\circ &= 189,0 - (131,0 + 0,5 \cdot 205,0) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = \\ &= -44,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \end{aligned}$$

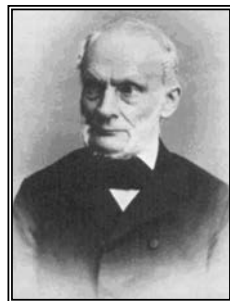
Следует обратить внимание на то, что изменение энтропии в рассмотренном примере оказывается *отрицательным*. Этого можно было ожидать, если учесть, что суммарное количество газообразных реагентов равно 1,5 моль, а суммарное количество газообразных продуктов – только 1 моль. Таким образом, в результате реакции происходит уменьшение общего количества газов.

Вместе с тем известно, что реакции горения принадлежат к числу экзотермических реакций. Следовательно, результатом их осуществления является рассеяние энергии, а это заставляет ожидать возрастания энтропии, а не её уменьшения. Учтём, что горение газообразного водорода при 25 °С, вы-


званное первоначальным инициированием, осуществляется затем самопроизвольно и с большой интенсивностью.

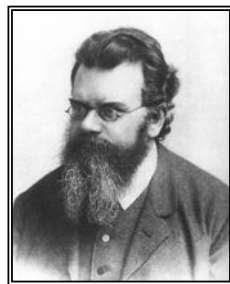
Но разве не должно в таком случае изменение энтропии быть положительным, как того требует второй закон термодинамики? Оказывается, не обязательно. Второй закон термодинамики требует, чтобы в результате самопроизвольного процесса возрастала суммарная энтропия системы и её окружения. Вычисленное выше изменение энтропии характеризует только рассматриваемую химическую систему, состоящую из реагентов и продуктов, которые принимают участие в горении газообразного водорода при 25 °С.

 **Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус** — немецкий физик, профессор университетов в Цюрихе, Вюрцбурге, Бонне, с 1884 г. ректор Боннского университета, один из основателей термодинамики, иностранный чл.-корр. Петербургской академии наук. Ввёл понятия энтропии, идеального газа, длины свободного пробега молекул. Внёс большой вклад в развитие молекулярно-кинетической теории газов. Сформулировал гипотезу тепловой смерти Вселенной.



Рудольф Юлиус
Эмануэль Клаузиус
(1822–1888)

 **Людвиг Эдуард Больцман** — австрийский физик, профессор университетов в Граце, Мюнхене, Вене, один из основателей статистической физики; иностранный чл.-корр. Петербургской академии наук. Больцман вывел основное кинетическое уравнение газов, один из законов теплового излучения. Имя Больцмана носят физическая постоянная, уравнение статической физики, а также распределение частиц по дискретным уровням энергии в состоянии равновесия.



Людвиг Эдуард
Больцман
(1844–1906)

Основные выводы

1. Каждому макросостоянию системы соответствует огромное число микросостояний. Число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние системы, называют *термодинамической вероятностью*.
2. Важнейшей термодинамической функцией является *энтропия*. Она может рассматриваться как мера термодинамической вероятности со-

стояния веществ и систем и связана с термодинамической вероятностью в соответствии с *уравнением Больцмана*.

3. Второй закон термодинамики утверждает, что состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым для изолированной системы.

Ключевые понятия. Второй закон термодинамики • Термодинамическая вероятность • Макросостояние системы • Микросостояния • Энтропия • Стандартная молярная энтропия

Вопросы и задания

- ◇ 1. Приведите примеры процессов, в ходе которых происходит возрастание энтропии.
- ◇ 2. Расположите вещества по возрастанию энтропии: лёд, водяной пар, жидкая вода. Ответ мотивируйте.
- ◇ 3. Расположите в ряд по возрастанию энтропии вещества: озон, атомарный кислород, молекулярный кислород. Ответ обоснуйте.
- ❖ 4. Приведите примеры эндотермических реакций, в ходе которых происходит увеличение энтропии. Обратите внимание, как влияет повышение температуры на ход этих реакций.
- ❖ 5. Прочитайте ещё раз формулировки второго закона термодинамики, данные Р. Клаузиусом. Первая из них дана до того, как Клаузиус ввёл понятие энтропии, вторая — после. Раскройте смысл первой формулировки с точки зрения изменения энтропии.
- ❖ 6. Вычислите изменение стандартной энтропии в ходе реакций:
 - а) $\text{CH}_4 (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) = \text{CO}_2 (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г.})$
 - б) $\text{CaCO}_3 (\text{тв.}) = \text{CaO} (\text{тв.}) + \text{CO}_2 (\text{г.})$
 - в) $\text{KClO}_3 (\text{тв.}) = \text{KCl} (\text{тв.}) + 1,5\text{O}_2 (\text{г.})$

§ 8. Энергия Гиббса

Для того чтобы судить о возможности самопроизвольного протекания реакции, следует учитывать два фактора — *энергию* и *энтропию*.

Все материальные системы обнаруживают тенденцию к достижению минимума своей потенциальной энергии. В химических системах при постоянном давлении изменение энергии определяется изменением энтальпии. В экзотермических реакциях система теряет энергию до тех пор, пока полная энтальпия системы не достигнет минимума.

Все материальные системы обнаруживают тенденцию к достижению состояния, характеризующегося максимальной степенью беспорядка. Например, в реакции горения метана (*экзотермической* реакции) изме-

нение энтальпии намного превышает изменение энтропии. Таким образом, движущей силой рассматриваемой реакции является изменение энтальпии.

В *эндотермических* реакциях преобладающую роль играет изменение энтропии. Эти реакции протекают самопроизвольно, несмотря на то что система поглощает энергию.

Каким же образом можно сбалансировать между собой оба указанных выше фактора, т. е. учесть одновременно действие каждого из них?

Это позволяет сделать особая *термодинамическая функция состояния*, которая называется **энергией Гиббса (G)**.

Энергия Гиббса определяется уравнением:

$$G = H - T \cdot S$$

где H – энтальпия; T – абсолютная температура в кельвинах; S – энтропия.

Так как энтальпию невозможно измерить непосредственно (напомним, что $H = U + pV$), то и энергию Гиббса определить непосредственно тоже невозможно. Поэтому так же, как и в случае с энтальпией, имеет смысл рассматривать изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

Это позволяет учесть изменение как энтальпии, так и энтропии реакционной системы.

ΔH называют *энтальпийным фактором*, а $T \Delta S$ – *энтропийным*.

Отметим, что энтропийный фактор включает в качестве множителя абсолютную температуру. При высоких температурах системы более разупорядочены, чем при низких температурах.

Поскольку абсолютная температура всегда принимает только положительные значения, из уравнения (1) следует, что **для самопроизвольной реакции изменение свободной энергии ΔG должно иметь отрицательное значение, т. е. $\Delta G < 0$.**

Другими словами, если самопроизвольная реакция осуществляется при постоянной температуре и постоянном давлении, свободная энергия системы должна уменьшаться.

Стандартной молярной энергией Гиббса образования вещества ΔG_{298}° называется изменение свободной энергии Гиббса, которым сопровождается образование 1 моль вещества из входящих в него элементов в их стандартных состояниях.

Свободная энергия Гиббса измеряется в тех же единицах, что и обычная энергия (кДж/моль).

В таблице 9 указаны значения стандартной молярной энергии Гиббса образования некоторых соединений. Обратите внимание, что значения энергии Гиббса образования для твёрдых веществ намного больше, чем для газов. Ранее отмечалось, что энтальпия образования является мерой

устойчивости соединения. И так же, как в случае энтальпии, значения стандартной энергии Гиббса образования простых веществ равны нулю.

Таблица 9. Значения энергии Гиббса образования некоторых веществ

Вещество	ΔG_{298}° , кДж/моль	Вещество	ΔG_{298}° , кДж/моль
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1582,3	HBr (г.)	-53,4
CH ₄ (г.)	-50,8	HCl (г.)	-95,2
CO ₂ (г.)	-394,4	H ₂ O (г.)	-228,6
CaCO ₃ (тв.)	-1127,7	H ₂ O (ж.)	-237,3
CuO (тв.)	-129,9	NH ₃ (г.)	-16,7

Стандартное изменение энергии Гиббса для химической реакции можно вычислить аналогично тому, как это делалось для вычисления теплового эффекта реакции (см. закон Гесса).

Термодинамическая осуществимость химических реакций

Химические реакции сопровождаются изменением как энтальпии, так и энтропии. Напомним, что термодинамически осуществимыми являются реакции, для которых $\Delta G^{\circ} < 0$.

Рассмотрим четыре примера химических реакций и разберём возможности их осуществления.

1. Реакция экзотермическая. В ходе реакции энтропия возрастает:

$$\Delta H^{\circ} < 0, \quad \Delta S^{\circ} > 0$$

Осуществлению реакции способствует как энтальпийный, так и энтропийный фактор. Действительно, так как значение $T\Delta S^{\circ} > 0$, то в целом $\Delta G^{\circ} < 0$. В ходе реакции энергия выделяется (энтальпийный фактор благоприятен), а система переходит в менее упорядоченное состояние (энтропийный фактор также благоприятен). Это говорит о том, что *реакция в данных условиях самопроизвольно осуществима и необратима*.

Проведём расчёт энергии Гиббса для разложения хлората натрия на хлорид натрия и кислород*. Запишем уравнение реакции:



Выпишем соответствующие термодинамические величины.

* Вычисления приведены исходя из стандартных термодинамических величин.

Термодинамические величины	NaClO ₃ (тв.)	NaCl (тв.)	O ₂ (г.)
ΔH_{298}° , кДж/моль	-365,4	-411,1	0
ΔS_{298}° , Дж/(моль · К)	129,7	72,1	205,0
ΔG_{298}° , кДж/моль	-275,0	-384,0	0

Рассчитаем ΔH° и ΔS° для этой реакции:

$$\Delta H^{\circ} = (-411,1) - (-365,4) = -45,7 \text{ (кДж)}$$

$$\Delta S^{\circ} = (1,5 \cdot 205,0) + 72,1 - 129,7 = 249,9 \text{ (Дж/К)}$$

Вычислим ΔG° реакции:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -45,7 - 298 \cdot 0,2499 \approx -120,17 \text{ кДж}$$

Отрицательное значение ΔG° реакции говорит о том, что разложение хлората натрия возможно уже при стандартных условиях, при температуре 25 °С (298 К). Однако опыт показывает, что при обычных условиях эта реакция сама по себе не происходит, существуют кинетические затруднения (см. § 9). Но уже при незначительном нагревании и при наличии катализатора реакция происходит с заметной скоростью.

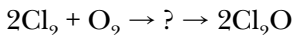
2. Реакция эндотермическая. В ходе реакции энтропия убывает:

$$\Delta H^{\circ} > 0, \quad \Delta S^{\circ} < 0$$

Такие реакции практически не могут быть осуществлены, так как $\Delta G^{\circ} > 0$. Ни энтальпийный, ни энтропийный факторы не благоприятствуют реакции.

Именно поэтому невозможно получить из простых веществ оксиды хлора, оксиды азота (кроме NO), водородные соединения кремния, сурьмы, бора и т. д.

Рассмотрим конкретный пример. Мы знаем, что оксид хлора(I) невозможно получить непосредственным соединением хлора и кислорода. Запишем схему превращений:



Выпишем соответствующие термодинамические величины.

Термодинамические величины	Cl ₂ (г.)	O ₂ (г.)	Cl ₂ O (г.)
ΔH_{298}° , кДж/моль	0	0	75,73
ΔS_{298}° , Дж/(моль · К)	205,04	222,98	266,23
ΔG_{298}° , кДж/моль	0	0	93,40

Как видим, ΔG° реакции синтеза оксида хлора (I) составляет 93,40. Повышение или понижение температуры не даст результата, так как абсолютная величина $T\Delta S^\circ$ остаётся в любом случае отрицательной.

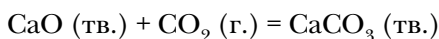
Итак, реакции, для которых $\Delta H^\circ > 0$, $\Delta S^\circ < 0$, термодинамически *неосуществимы*.

3. Реакция экзотермическая. В ходе реакции энтропия убывает:

$$\Delta H^\circ < 0, \quad \Delta S^\circ < 0$$

В этом случае осуществлению реакции способствует энтальпийный фактор, но противодействует энтропийный. Знак ΔG° будет зависеть от их соотношения.

В качестве примера рассмотрим реакцию:



Запишем соответствующие термодинамические величины.

Термодинамические величины	CaO (тв.)	CO ₂ (г.)	CaCO ₃ (тв.)
ΔH°_{298} , кДж/моль	-635,5	-393,5	-1206,0
ΔS°_{298} , Дж/(моль · К)	39,7	213,6	92,9
ΔG°_{298} , кДж/моль	-604,0	-394,4	-1128,8

Рассчитаем ΔH° и ΔS° для этой реакции:

$$\Delta H^\circ = (-1206,0) - (-635,5) - (-393,5) = -177,0 \text{ (кДж)}.$$

$$\Delta S^\circ = 92,9 - (39,7 + 213,6) = -160,4 \text{ (Дж/К)}$$

Вычислим ΔG° реакции:

$$\Delta G^\circ = -177,0 - 298 \cdot 0,16 \approx -130,0 \text{ кДж}.$$

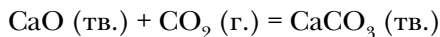
Отрицательное значение ΔG° говорит о преобладании энтальпийного фактора. При стандартных условиях *реакция осуществляется именно в направлении образования карбоната кальция*.

При повышении температуры вклад энтропийного фактора будет более существенным, так как возрастает абсолютная величина $T\Delta S^\circ$. С ростом температуры будет уменьшаться абсолютная величина ΔG° , которая далее достигает 0 и, наконец, меняет знак на противоположный. В этом случае уже будет проходить обратная реакция: разложение карбоната кальция.

Обратите внимание, что при $\Delta G^\circ = 0$ наступает химическое равновесие, влияние энтропийного и энтальпийного факторов скомпенсировано. Попробуем оценить температуру, при которой участвующие в реакции вещества будут находиться в равновесии:

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= 0 \\ \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} &= 0 \\ \Delta H^{\circ} &= T\Delta S^{\circ} \\ T &= \Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ} \\ T &= (-177,0) / (-0,16) = 1106 \text{ (K)} \\ t &= 1106 - 273 = 833^{\circ}\text{C}\end{aligned}$$

Таким образом, при 833°C и давлении CO_2 , равном 1 атм, система:



будет находиться в равновесии.

4. Реакция эндотермическая. В ходе реакции энтропия возрастает:

$$\Delta H^{\circ} > 0, \quad \Delta S^{\circ} > 0$$

В этом случае осуществлению реакции способствует энтропийный фактор, но противодействует энтальпийный, и знак ΔG° опять будет зависеть от их соотношения. Реакции обратимы.

Рассмотрим следующий пример. Большое промышленное значение имеет реакция неполного пиролиза метана, в результате которой образуется ацетилен:



Запишем термодинамические величины для этой реакции.

Термодинамические величины	$\text{CH}_4 \text{ (г.)}$	$\text{C}_2\text{H}_2 \text{ (г.)}$	$\text{H}_2 \text{ (г.)}$
ΔH_{298}° , кДж/моль	-74,8	226,7	0
ΔS_{298}° , Дж/(моль · К)	186,2	208,0	130,6

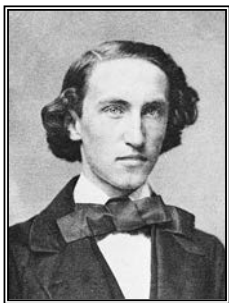
Рассчитаем ΔH° и ΔS° для этой реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ} &= 226,7 - 2 \cdot (-74,8) = 376,3 \text{ (кДж)} \\ \Delta S^{\circ} &= 3 \cdot 130,6 + 208,0 - 2 \cdot 186,2 = 227,4 \text{ (кДж/К)} \\ \Delta S^{\circ} &\approx 0,227 \text{ (кДж/К)}\end{aligned}$$

$$\Delta G^{\circ} = 376,3 - 298 \cdot 0,227 \approx 308,65 \text{ кДж}$$

Так как $\Delta G^{\circ} > 0$, можно утверждать, что при стандартных условиях (298 К) эта реакция не идёт.

Итак, вычисляя значение ΔG° , можно предсказывать осуществимость той или иной реакции с точки зрения термодинамики.



Джозайя Уиллард
Гиббс
(1839–1903)



Джозайя Уиллард Гиббс – американский математик, физик и физикохимик, профессор Йельского университета. Один из основоположников термодинамики. Изучил условия равновесия гетерогенных систем; заложил основы термодинамики поверхностных явлений и электрохимических процессов; ввёл понятие адсорбции. Имя учёного присвоено многим величинам и понятиям химической термодинамики: энергия Гиббса, правило фаз Гиббса – Гельмгольца, треугольник Гиббса – Розебома, уравнение Гиббса – Дюгема и др.

Основные выводы

1. Для оценки возможности осуществления самопроизвольного химического процесса необходимо учитывать изменение энтропии в системе.
2. Изменение энергии Гиббса в системе определяется уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Самопроизвольно при данных условиях могут осуществляться только те процессы, в результате которых $\Delta G \leq 0$.

Ключевые понятия. Энергия Гиббса • Энтальпийный фактор • Энтропийный фактор

Вопросы и задания

- ◆ 1. Какими факторами определяется энергия Гиббса?
- ◆ 2. Какую информацию о химической реакции можно получить, вычислив энергию Гиббса?
- ❖ 3. Почему при $\Delta G > 0$ реакция неосуществима?
- ❖ 4. В ходе некоторой эндотермической реакции энтропия возрастает. Расчёт ΔG° показал, что при обычных условиях она неосуществима. Означает ли это, что данная реакция невозможна в принципе? Что может сделать возможным её осуществление?
- ❖ 5. Пользуясь справочными данными (см. Приложение 2), рассчитайте ΔG° следующих реакций:
 - а) $\text{CuO (тв.)} + \text{NH}_3 \text{ (г.)} \rightarrow \text{Cu (тв.)} + \text{N}_2 \text{ (г.)} + \text{H}_2\text{O (ж.)}$
 - б) $\text{NH}_3 \text{ (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} \rightarrow \text{NO (г.)} + \text{H}_2\text{O (г.)}$
 - в) $\text{N}_2 \text{ (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} \rightarrow \text{NO (г.)}$
 - г) $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ (ж.)} + 3\text{H}_2 \text{ (г.)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (ж.)}$

§ 9. Скорость химических реакций и факторы, влияющие на неё

Скорость и механизмы химических реакций рассматриваются в разделе химии, который называется *химической кинетикой*.

Впервые математическое выражение для скорости химических реакций в 1850 г. ввёл немецкий химик Людвиг Фердинанд Вильгельми, тем самым заложив основы химической кинетики. Он исследовал действие кислот на тростниковый сахар и сделал вывод, что количество сахара, превращающегося в единицу времени в глюкозу и фруктозу, пропорционально концентрации исходного раствора сахара.

Скорость химической реакции определяется изменением количества реагирующих веществ или продуктов реакции за единицу времени в единице объёма (для гомогенных систем) или отнесённых к единице поверхности (для гетерогенных систем).

Для гомогенных систем, в которых реакции протекают во всём объёме системы:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta t} \quad (1)$$

где v — скорость химической реакции; Δn — изменение количества вещества; V — объём системы; Δt — интервал времени, в котором определяют скорость реакции; выражается скорость реакции обычно в моль \cdot л⁻¹ \cdot с⁻¹.

Скорость реакции — величина положительная, поэтому знак « \pm » перед дробью даёт возможность выбора: «+» — если скорость реакции определяется по изменению количества продукта реакции, «-» — если скорость определяется по изменению количества исходного вещества.

Отношение количества вещества к объёму системы представляет собой *молярную концентрацию* данного вещества (c). Тогда равенство (1) принимает вид:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (2)$$

Для гетерогенных систем, в которых реакция осуществляется на поверхности раздела фаз:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{S \Delta t}$$

где S — площадь поверхности раздела фаз, на которой идёт химическая реакция.

Напомним, что *гетерогенная система* — система, состоящая из нескольких фаз, разграниченных между собой поверхностями раздела; система, состоящая из одной фазы, является *гомогенной*.

Скорость химической реакции, как правило, выражается в моль/(л \cdot с) для гомогенных систем и в моль/(м² \cdot с) для гетерогенных систем.

Так как скорость реакции изменяется со временем, то мы можем определить только среднюю скорость реакции в определённом временном интервале Δt .

☛ Можно относить изменение концентрации к бесконечно малому промежутку времени, определяя истинную (мгновенную) скорость $v_{\text{мгн}}$ в данный момент как производную от концентрации по времени:

$$v_{\text{мгн}} = \pm \frac{dc}{dt} \quad (4)$$

На рисунке 20 приведён график зависимости концентрации исходного вещества от времени. В каждый момент времени (например, t_1) мгновенная скорость реакции равна тангенсу угла наклона касательной (α) к графику функции $c = f(t)$.

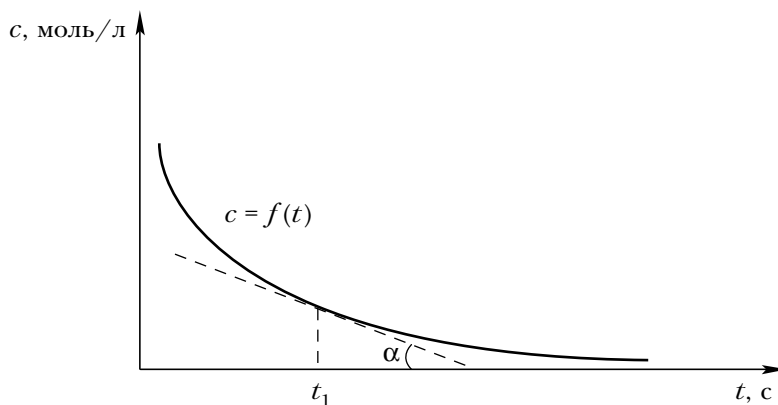


Рис. 20. Изменение концентрации исходного вещества в процессе реакции

Эффективные и неэффективные столкновения реагирующих частиц. Активированный комплекс

Химическая реакция происходит только при столкновении частиц реагирующих веществ (молекул, ионов, радикалов и т. д.). Подсчитано, что в газе при нормальных условиях каждая из молекул испытывает примерно 1010 столкновений в секунду. Если бы все столкновения между молекулами сопровождались химическими превращениями, то все реакции происходили бы мгновенно!

Но далеко не всякое столкновение приведёт к химическим превращениям. Если частицы не обладают достаточной энергией (*энергией активации*), такое столкновение будет неэффективным. Если же энергия частиц будет достаточно высока, на первоначальном этапе образуется *акти-*

вированный комплекс с последующим перераспределением электронной плотности и образованием продуктов реакции.

Рассмотрим такой процесс на примере реакции: $A_2 + B_2 = 2AB$ (рис. 21).

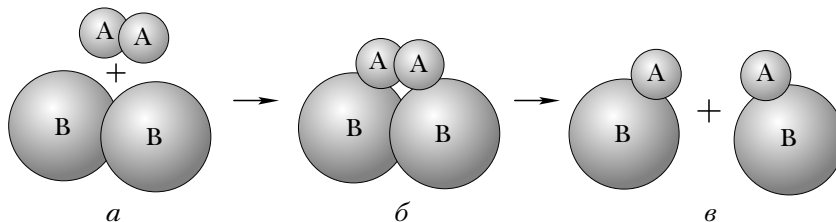


Рис. 21. Схема процесса образования активированного комплекса:
а – исходные вещества; *б* – активированный комплекс; *в* – продукты реакции

При столкновении молекулы A_2 с молекулой B_2 , если они обладают достаточной энергией, сначала образуется активированный комплекс $A_2 \cdots B_2$, время жизни которого составляет приблизительно 10^{-13} с. Затем происходит перераспределение электронной плотности, распад старых связей и образование новых, в результате чего образуются две новые молекулы AB .

Энергия активации (E_a) – средняя избыточная энергия, которой должны обладать реагирующие частицы (атомы, молекулы), чтобы преодолеть энергетический барьер, разделяющий в химической реакции реагенты (исходное состояние) и продукты (конечное состояние).

Схематически изменение суммарной теплоты образования исходных веществ и продуктов реакции можно изобразить в виде *энергетической диаграммы реакции*. На рисунке 22 представлена такая диаграмма для экзо-

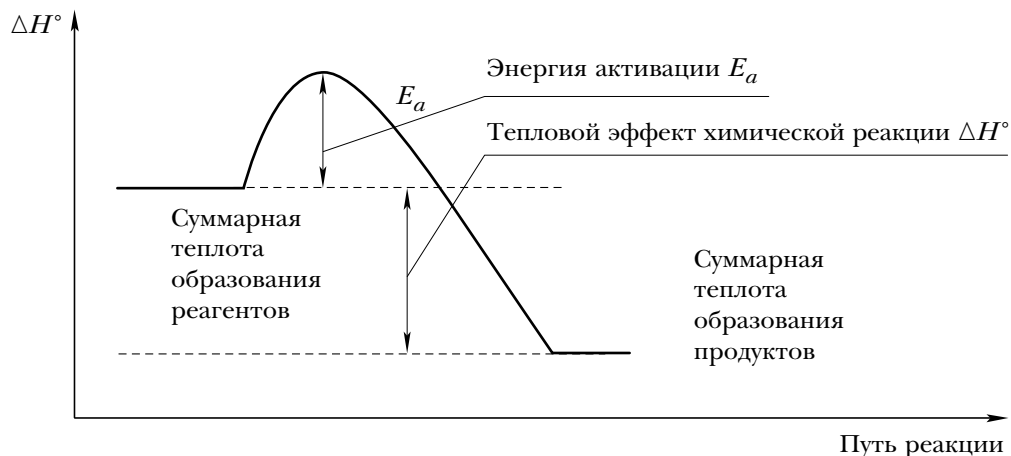


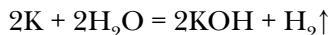
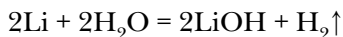
Рис. 22. Соотношение между энергией активации и изменением теплового эффекта реакции

термической реакции. Как видим, при осуществлении реакции преодолевается энергетический барьер, равный энергии активации.

Влияние на скорость реакции различных факторов

1. Природа реагирующих веществ

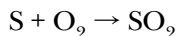
Известно, что даже однотипные реакции при одних и тех же условиях протекают с различной скоростью в зависимости от природы реагирующих веществ. Например, реакции щелочных металлов с водой протекают с разной скоростью. Литий взаимодействует более спокойно, а калий – бурно, с воспламенением выделяющегося водорода.



2. Концентрация реагирующих веществ (для гомогенных систем)

С увеличением концентрации реагирующих веществ скорость реакции возрастает, так как увеличивается количество частиц, реагирующих в единице объёма, и, следовательно, возникает больше столкновений между такими частицами, в том числе *эффективных*.

В качестве примера можно сравнить горение серы на воздухе и в чистом кислороде: в воздухе концентрация кислорода меньше и реакция идёт медленнее:



3. Температура

При повышении температуры скорость большинства реакций существенно увеличивается: реагирующие молекулы получают большую энергию, следовательно, возрастает доля частиц, у которых энергия больше или равна энергии активации. При этом существенно увеличивается доля эффективных столкновений.



Количественно влияние температуры на скорость гомогенных реакций можно охарактеризовать, используя **правило Вант-Гоффа**.

При повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции увеличивается в среднем в 2–4 раза.

Это правило можно выразить формулой:

$$v = v_0 \cdot \gamma^{\Delta t / 10}$$

где v – скорость реакции в нагретой или охлаждённой системе; v_0 – начальная скорость; γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа, показывающий, во сколько раз увеличится скорость данной реакции при нагревании на 10 °С, $2 \leq \gamma \leq 4$.

Использование правила Вант-Гоффа имеет ряд ограничений. Оно выполняется при температурах, близких к стандартным условиям, а сам температурный коэффициент может изменяться в зависимости от температуры.

Более точно зависимость скорости химической реакции от температуры также выражается уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

где k – константа скорости данной реакции; A – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы реагирующих веществ; e – основание натуральных логарифмов; R – универсальная газовая постоянная ($8,31441 \pm 0,00025$ Дж/(моль · К)); T – абсолютная температура в кельвинах.

4. Наличие катализаторов

Многие реакции, осуществимые термодинамически, нельзя провести при обычных условиях в отсутствие катализаторов. Их влияние на скорость реакции рассмотрено в § 12.

Основные выводы

1. Скорость реакции в гомогенной системе определяется отношением изменения молярной концентрации вещества к единице времени в единице объёма.
2. Скорость реакции в гетерогенной системе определяется отношением изменения молярной концентрации вещества к единице времени на единицу поверхности раздела фаз.
3. На скорость реакции оказывают влияние: природа реагирующих веществ, их концентрация, площадь поверхности, на которой идёт реакция, температура и наличие катализаторов.

Ключевые понятия. Химическая кинетика • Скорость химической реакции • Активированный комплекс • Энергия активации • Правило Вант-Гоффа

Вопросы и задания

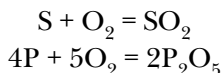
- ◆ 1. Чем определяется скорость химических реакций? В каких единицах она измеряется?
- ◆ 2. Почему не все столкновения между частицами приводят к осуществлению химической реакции?
- ◆ 3. Что такое энергия активации? Подумайте, от каких факторов она зависит.
- ❖ 4. Какие ограничения имеет использование правила Вант-Гоффа?
- ❖ 5. Взаимодействие какого из галогенов с серой будет происходить с большей скоростью: хлора, брома или фтора? Почему?
- ❖ 6. Скорость некоторой реакции равна $0,01$ моль/(л · с). Какова будет концентрация одного из продуктов реакции через 10 мин после начала реакции?
- ❖ 7. Скорость некоторой реакции равна 10^{-4} моль/(л · с). Какова будет концентрация одного из продуктов реакции через 5 мин после начала реакции?

- ◆ 8. Скорость некоторой реакции равна 0,5 моль/(л · с) при 20 °С. Температурный коэффициент Вант-Гоффа для этой реакции равен 2. Вычислите скорость этой реакции при –10 °С.
- ◆ 9. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температурный коэффициент равен 3, а систему, взятую при н. у.: а) нагрели до 30 °С; б) охладили до 268 К?
- ◆ 10. Чему равен температурный коэффициент реакции, если при повышении температуры на 20 °С скорость реакции возросла: а) в 9 раз; б) в 16 раз?

§ 10. Взаимосвязь скорости реакции и концентрации реагентов

Очевидно, что с увеличением концентрации реагирующих веществ скорость реакции возрастает, потому что с увеличением концентрации реагентов возрастает число реагирующих частиц в единице объёма и, следовательно, возникает больше эффективных столкновений между ними.


Сравните горение серы или фосфора на воздухе и в чистом кислороде:



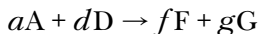
На воздухе сера и фосфор сгорают достаточно медленно. Если же опустить горящую серу и фосфор в сосуд с кислородом, пламя становится ярким, вещества сгорают намного быстрее.

Количественно зависимость между скоростью реакции и концентрацией определяется основным законом химической кинетики — **законом действующих масс**.

|| При постоянной температуре скорость данной реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

 Название основного закона химической кинетики связано с работами норвежских учёных Като Гульдберга и Петера Вааге, опубликованными в 1864 и 1867 гг. Их исследованиями было экспериментально доказано, что скорость реакции пропорциональна произведению «масс реагентов в реакции», т. е. «действующих масс», откуда и возникло название.

Рассмотрим закон действующих масс на примере реакции, описываемой уравнением:



где А, D, F, G — некоторые вещества в газовой фазе; *a*, *d*, *f*, *g* — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Математическое выражение закона действующих масс (кинетическое уравнение) примет вид:

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_D^d$$

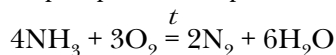
где c_A и c_D — молярные концентрации веществ А и D; k — коэффициент пропорциональности, называемый **константой скорости** данной реакции.

Следует заметить, что в таком виде закон действующих масс имеет ряд ограничений. Он выполняется для наиболее простых гомогенных реакций.

В гетерогенных реакциях, происходящих на поверхности раздела фаз, концентрация твёрдого вещества, реагирующего с газом или с раствором, остаётся постоянной, поэтому в кинетическое уравнение эта концентрация не входит.



Стехиометрические коэффициенты и показатели степеней концентраций в кинетическом уравнении совпадают в редких случаях. Дело в том, что уравнение реакции отражает результат взаимодействия веществ, а само взаимодействие часто происходит многостадийно. **Кинетическое уравнение** составляется для одной стадии процесса. Так, например, в реакции горения аммиака:

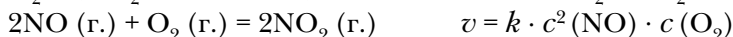


невозможно столкновение одновременно четырёх молекул аммиака и трёх молекул кислорода, т. е. столкновение одновременно семи молекул. Поэтому кинетическое уравнение:

$$v = k \cdot c^4(\text{NH}_3) \cdot c^3(\text{O}_2)$$

не имеет смысла.

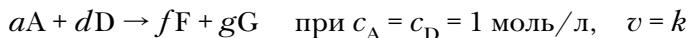
Со стехиометрическими коэффициентами совпадают показатели степени в кинетическом уравнении в тех случаях, когда реакция состоит из одного элементарного акта. Например:



Показатели степеней при концентрациях реагентов в кинетическом уравнении называются **порядком реакции** по этим реагентам, а их сумма — общим или суммарным порядком реакции.

Порядок реакции — это экспериментальная величина, зависящая от механизма процесса, а стехиометрический коэффициент передаёт соотношение числа моль реагирующих веществ в итоговом уравнении реакции.

Константа скорости реакции — это коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении, численно равный скорости данной реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л. Действительно, в реакции



Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз. Поэтому на скорость таких реакций влияет площадь поверхности.

Основные выводы

1. При постоянной температуре скорость данной реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ.
2. Порядок реакции зависит от механизма процесса. Скорость гетерогенных реакций зависит от поверхности раздела.

Ключевые понятия. Закон действующих масс • Константа скорости реакции • Кинетическое уравнение • Порядок реакции

Вопросы и задания

- ◇ 1. Что такое кинетическое уравнение реакции? Что такое константа скорости реакции? От каких факторов она зависит?
- ◇ 2. Почему при составлении кинетического уравнения не учитывают концентрации твёрдых веществ?
- ❖ 3. Почему при сравнении скоростей разных реакций сопоставляют их значения, а не соответствующие величины констант скорости?
- ❖ 4. Почему в кинетическом уравнении порядок реакции по тому или иному реагенту не всегда совпадает со стехиометрическими коэффициентами?
- ❖ 5. Реакция $A + B \rightarrow 2D + E$ осуществляется со скоростью 4 моль/(л · мин) при концентрациях A и B, соответственно равных 4 и 5 моль/л. Вычислите константу скорости этой реакции.
- ❖ 6. В реакционном сосуде началась реакция: $A + 2B \rightarrow 3D$. Через некоторое время концентрации веществ A и D стали равны 0,5 и 0,9 моль/л соответственно. Вычислите исходную концентрацию вещества A.
- ❖ 7. Напишите кинетические уравнения реакций, соответствующих приведённым ниже схемам:
 - а) $NO (г.) + O_2 (г.) \rightarrow NO_2 (г.)$
 - б) $H_2 (г.) + I_2 (г.) \rightarrow HI (г.)$
 - в) $Zn (тв.) + HCl (ж.) \rightarrow ZnCl_2 (тв.) + H_2 (г.)$
 - г) $CaCO_3 (тв.) \rightarrow CaO (тв.) + CO_2 (г.)$

§ 11. Элементарные и сложные реакции. Механизм реакций

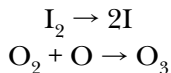
Каждая химическая реакция проходит по определённому механизму. Механизм реакции описывает её путь, т. е. последовательность элементарных актов взаимодействия реагентов, через которые она осуществляется.

Механизм реакции — это последовательность элементарных стадий процесса, в результате которого исходные вещества превращаются в продукты реакции.

Реакции (по механизму) подразделяются на *простые* и *сложные*.

|| **Элементарные (простые) реакции** — это реакции, осуществляющиеся в одну стадию.

Химическое уравнение таких реакций полностью отражает, какие частицы и в каких соотношениях участвуют непосредственно в элементарном акте реакции. Например:

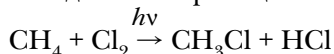


При диссоциации одной молекулы иода образуется два радикала иода, а для образования одной молекулы озона необходимо взаимодействие одной молекулы и одного атома кислорода.

Большинство химических и все биохимические реакции являются сложными.

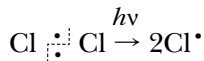
|| **Сложные реакции** — это реакции, осуществляющиеся в несколько стадий, каждая из которых является простой реакцией.

Например, известная в органической химии *реакция хлорирования алканов* является сложной. Она проходит в несколько стадий. Обычно записывают уравнение первой стадии этой реакции:



Первая стадия — образование свободных радикалов.

Свет инициирует гомолитическое расщепление молекулы хлора на радикалы:

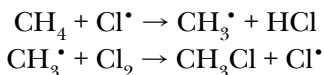


Почему в первую очередь на радикалы распадается молекула хлора, а не метана?

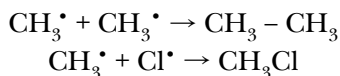
Причина такой избирательности в различии энергии связей С—Н и Cl—Cl, которые равны 435 и 242 кДж/моль соответственно. Таким образом, молекулы хлора легче образуют свободные радикалы.

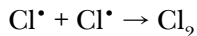
Вторая стадия — *рост цепи*.

Радикалы хлора, обладая избытком энергии, взаимодействуют с нейтральными молекулами метана с образованием новых метильных радикалов (CH_3^\bullet), которые далее атакуют не распавшиеся на первой стадии молекулы хлора с образованием хлорметана и новых радикалов хлора:




Третья стадия — *обрыв цепи*. Происходит исчезновение свободных радикалов из реакционной смеси и, таким образом, прекращение реакции. Это возможно, например, при столкновении двух радикалов:



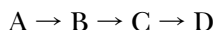


Можно «оборвать цепь» с помощью введения специальных веществ — *ингибиторов* (оксида азота(II) NO, гидрохинона и др.).

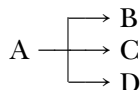
 Рассмотренная нами реакция является примером *свободнорадикального замещения*. Такой тип реакций обозначается S_R (S — от англ. *substitution* — «замещение», R — «радикальное»).

Для сложных реакций общее химическое уравнение отражает только количественную характеристику процесса в целом и не учитывает, какие частицы и в каких соотношениях участвуют в отдельных стадиях процесса. Стадии сложных реакций могут проходить по-разному:

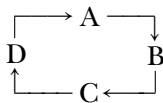
- последовательно друг за другом:



- параллельно:



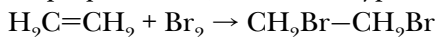
- циклически:



В сложных реакциях скорости отдельных стадий могут заметно отличаться друг от друга. Скорость сложной реакции в целом будет определяться скоростью наиболее медленной стадии (*лимитирующей*). Поэтому при изучении механизма реакции по кинетическим данным прежде всего определяют кинетические характеристики её лимитирующей стадии.

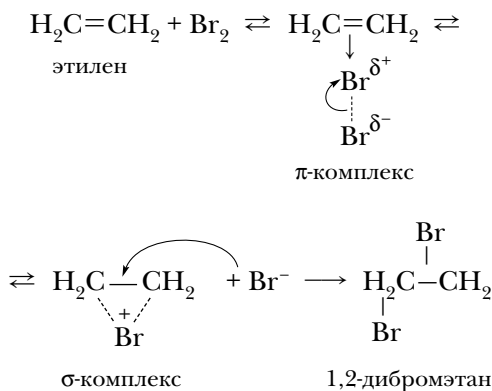
Выше был рассмотрен пример реакции замещения по свободнорадикальному механизму. Приведём примеры реакций с *ионным механизмом*.

Бромирование этилена. Данная реакция является примером *электрофильного присоединения* (обозначается A_E , A — от англ. *addition* — «присоединение», E — «электрофильное»). Запишем уравнение реакции:



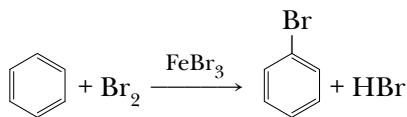
Молекула брома атакует π -электронную систему молекулы этилена. Образуется π -комплекс этилена с молекулой брома, в котором последняя сильно поляризована и ориентирована по отношению к этилену «электрофильным концом».

Далее π -комплекс преобразуется в σ -комплекс (*бромониевый ион*) с отщеплением иона Br^- . Вследствие пространственных затруднений ион Br^- атакует бромониевый катион с противоположной стороны относительно уже имеющегося в π -комплексе объёмного атома брома:

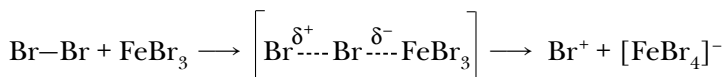


В результате реакции образуется 1,2-дибромэтан.

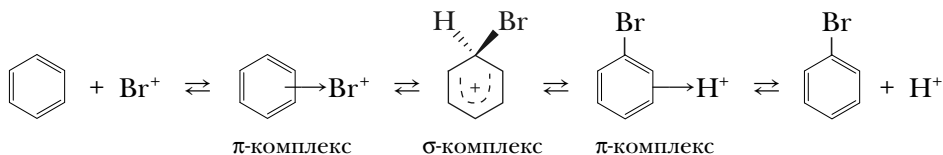
Бромирование бензола. Данная реакция относится к типу *электрофильного замещения* — S_E . Молекула бензола атакуется электрофильной частицей Br^+ , которая, в свою очередь, генерируется при взаимодействии катализатора FeBr_3 с молекулой Br_2 :



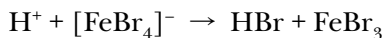
Катализатор FeBr_3 поляризует молекулу галогена с образованием электрофильной частицы:



Первая стадия — *образование π -комплекса* — напоминает реакцию электрофильного присоединения в алкенах. В образующемся π -комплексе атом брома в равной степени принадлежит всем углеродным атомам бензольного кольца. Самая медленная (лимитирующая) стадия — образование σ -комплекса, в котором атом брома уже занимает определённое положение в бензольном кольце, а водородный атом, который должен быть замещён, ещё не покинул своего места. При этом нарушается *ароматичность*, которая восстанавливается на следующем этапе реакции: формирования π -комплекса с уходящей частицей (H^+).



Высвободившийся H^+ взаимодействует с $FeBr_4^-$.
В результате реакции образуются бромбензол и бромоводород:



Основные выводы

1. Реакции могут быть простые (одностадийные) и сложные (многостадийные).
2. Выяснение механизма реакции позволяет проследить путь от реагентов к продуктам.

Ключевые понятия. Механизм реакции • Элементарные (простые) реакции • Сложные реакции • Цепные реакции • Лимитирующая стадия

Вопросы и задания

- ◆ 1. На какие типы подразделяют химические реакции по их механизму?
- ◆ 2. Приведите примеры реакций, которые идут: а) по радикальному механизму; б) по ионному механизму.
- ❖ 3. Каков механизм следующих реакций?
 - а) синтез хлороводорода из простых веществ
 - б) бромирование этилена
 - в) хлорирование пропена при облучении
 - г) этерификация
 - д) щелочной гидролиз алкилгалогенидов
- ❖ 4. Какова роль ингибиторов при осуществлении свободнорадикальных процессов?
- ◆ 5. Составьте схему, отражающую механизм реакции галогенирования этана. Учтите, что обрыв цепи в этом случае может осуществляться при столкновении двух этильных радикалов с образованием этана и этилена.
- ◆ 6. Сравните механизмы реакции бромирования этилена и бензола. Что общего и в чём различие этих двух процессов?

§ 12. Катализ

В курсе химии мы часто знакомились с реакциями, для осуществления которых необходимо наличие особых веществ — *катализаторов*.

Катализ — изменение скорости реакции под действием катализаторов.

Катализаторы — вещества, изменяющие скорость реакции, участвующие в промежуточных стадиях реакции, но при этом не расходующиеся.



Катализатор (от греч. *katalysis* – «разрушение»). Этот термин введён в 1836 г. шведским химиком Й. Берцелиусом, обнаружившим, что многие каталитические реакции являются именно реакциями разложения.

Известны различные виды катализа. Катализ может быть гомогенным и гетерогенным.

Гомогенный катализ – вид катализа, при котором катализатор образует одну фазу с реагирующими веществами; *гетерогенный катализ* – вид катализа, при котором катализатор образует самостоятельную фазу и реакция идёт на поверхности катализатора.

Так, например, окисление оксида серы(IV) SO_2 в оксид серы(VI) SO_3 происходит с участием катализатора. Ещё в начале XX в. большое промышленное значение имело окисление оксида серы(IV) в оксид серы(VI) так называемым *нитрозным способом*. При окислении в этих условиях в роли катализатора выступает оксид азота(II) NO, и реакция происходит в газовой фазе. Это – пример гомогенного катализа. При окислении контактным методом в роли катализатора выступает оксид ванадия(V) V_2O_5 и реакция идёт на его поверхности. Это – пример гетерогенного катализа.

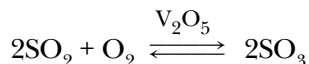
Гетерогенный катализ может быть усилен или ослаблен действиями *промоторов* или *каталитических ядов*.

Промоторы – вещества, которые сами не являются катализаторами, но повышают активность катализатора данной реакции. Например, примеси оксидов алюминия и калия (Al_2O_3 и K_2O) повышают активность железного катализатора в ходе синтеза аммиака.

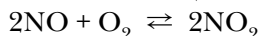
Каталитические яды – вещества, снижающие активность катализатора. Попадая на поверхность катализатора, они отравляют его, т. е. «выводят из строя». Например, платиновые катализаторы отравляются соединениями серы, селена, теллура.

Вернёмся к примерам, упомянутым выше.

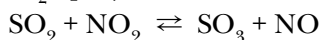
Реакция окисления оксида серы(IV) в оксид серы(VI) происходит в соответствии с уравнением:



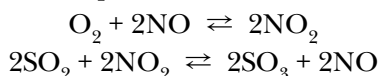
Без участия катализатора эта реакция практически не идёт. В присутствии катализатора оксида азота(II) NO происходит образование промежуточного соединения оксида азота(IV) NO_2 :



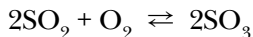
Затем оксид серы(IV) SO_2 сразу же окисляется:



Сопоставим эти уравнения реакций в одной схеме:

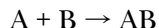


Запишем суммарное уравнение:



Катализатор NO участвовал в промежуточных стадиях процесса, но сам при этом не был израсходован. Почему же проведение реакции в несколько стадий с участием катализатора оказывается более выгодным?

Катализаторы снижают энергию активации реакции, и увеличивается число частиц реагирующих веществ, обладающих энергией, достаточной для химического взаимодействия. Рассмотрим энергетическую диаграмму реакции, протекающей по схеме (рис. 23):



Участие катализатора приводит к образованию активированного комплекса (АКат):

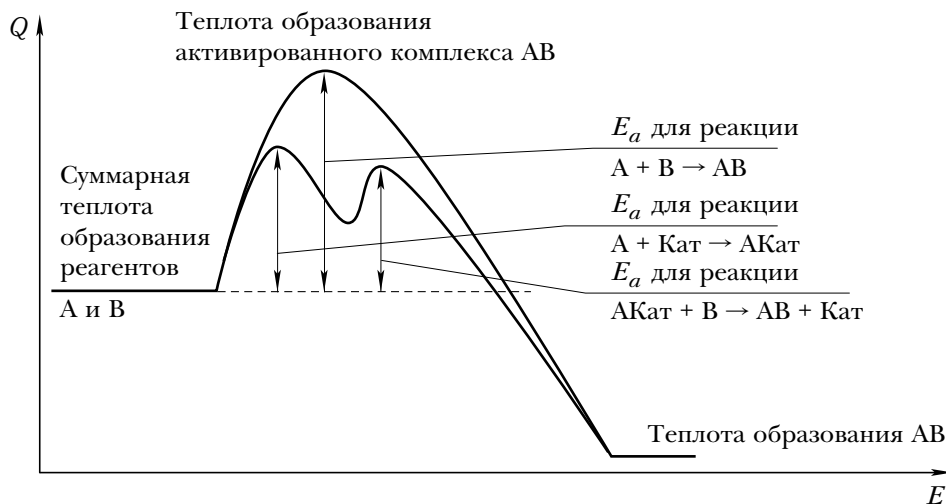
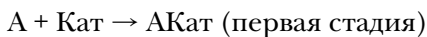

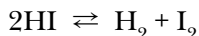


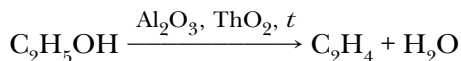
Рис. 23. Соотношение между энергией активации и изменением теплового эффекта реакции, протекающей с участием катализатора

 Влияние катализатора на снижение энергии активации можно проиллюстрировать на следующем примере. Для реакции распада иодоводорода:

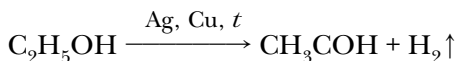


без участия катализатора энергия активации (E_a) составляет 168 кДж/моль; при использовании в качестве катализатора золота – 105 кДж/моль, а платины – 59 кДж/моль.

Важной особенностью многих катализаторов является *селективность* (избирательность). Под влиянием катализаторов реакции могут проходить избирательно, т. е. с увеличением выхода определённых продуктов. Например, этанол в присутствии оксидов алюминия и тория разлагается на этилен и воду:




а в присутствии никеля, железа, серебра или меди — на ацетальдегид и водород:



Особую роль играют катализаторы в биологических системах. Эти катализаторы называются *ферментами*.

Ферменты — вещества, катализирующие биохимические реакции в организмах. Ферменты являются полимерами (белками) или комплексными соединениями полимеров с низкомолекулярными соединениями.

 Ферментами (от лат. *fermentum* — «закваска»; *fermentare* — «вызывать рост»), или энзимами (от греч. *ensim* — «в дрожжах»), называются биологические катализаторы. Термины «фермент» и «энзим» являются синонимами. Ферменты широко применяются в пищевой промышленности (хлебопечении, виноделии, пивоварении, сыроделии, производстве чая и т. д.), медицине, фармацевтике и микробиологии.

Механизм действия ферментов имеет свою специфику: например, он включает образование комплекса «активный центр фермента — реагент» по типу «ключ — замок».

В трёхмерной структуре фермента имеется полость, в которую входит *субстрат* (так называется молекула, на которую действует фермент). В этой полости, называемой активным центром, находятся боковые цепи аминокислот, с участием которых и проводится катализ. Например, фермент рибонуклеаза катализирует гидролиз эфира фосфорной кислоты и рибозы в РНК. Для такого гидролиза требуются кислотные или основные группы и используются аминогруппы лизина и связи N—H гистидина.

Ферменты характеризуются чрезвычайно высокой активностью. Например, фермент каталаза снижает энергию активации разложения пероксида водорода в 10 раз, и скорость реакции увеличивается более чем на 10 порядков.

Основные выводы

1. Многие химические реакции относятся к каталитическим. Для их осуществления необходимы вещества-катализаторы.
2. Катализаторы биохимических реакций — сложные органические вещества — ферменты.
3. Катализ бывает гомогенный, гетерогенный и ферментативный.

Ключевые понятия. Катализ • Катализаторы • Промоторы • Каталитические яды • Гомогенный и гетерогенный катализ • Селективность катализатора • Ферменты

Вопросы и задания

- ◇ 1. Приведите примеры каталитических реакций, имеющих важное значение в промышленности.
- ◇ 2. Что такое ферменты? Каковы их особенности? Приведите примеры ферментов.
- ◇ 3. Что такое селективность катализатора?
- ◇ 4. Приведите пример, когда наличие катализатора приводит к получению разных продуктов реакции при использовании одних и тех же исходных соединений.
- ❖ 5. Приведите пример кислотного катализа в органической химии. Проиллюстрируйте свой ответ схемой, отражающей механизм реакции, и покажите роль ионов H^+ .
- ❖ 6. Какой катализатор используется для получения кислорода из бертолетовой соли $KClO_3$? Какие продукты образуются при нагревании чистой бертолетовой соли без катализатора? Напишите уравнения реакций.
- ❖ 7. Как доказать, что в результате каталитической реакции катализатор не расходуется? Ответ иллюстрируйте конкретными примерами.
- ❖ 8. Почему при производстве серной кислоты печной газ, получаемый после обжига серного колчедана, надо тщательно очищать от примесей, особенно от соединений мышьяка?
- ◆ 9. Для избирательного гидрирования алкинов с целью получения алкенов используется *катализатор Линдлара* — палладий, обработанный солями свинца (II) или хинолином. Какова роль соединений свинца в данном случае? Что образуется при гидрировании этилена на палладиевом катализаторе, не обработанном солями свинца?

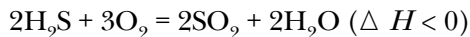
§ 13. Химическое равновесие. Константа равновесия. Принцип Ле Шателье

Обратимые реакции. Состояние химического равновесия

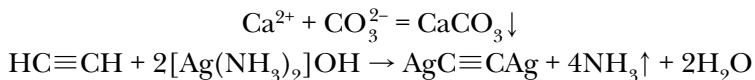
Химические реакции можно классифицировать по признаку обратимости. Некоторые реакции осуществляются лишь в одном направлении. При этом реагенты расходуются практически полностью. Такие реакции являются **необратимыми**.

В ходе необратимых реакций чаще всего происходят следующие изменения:

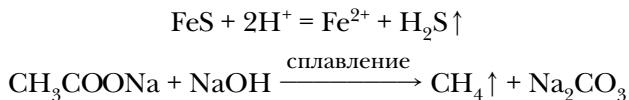
- выделяется большое количество теплоты



- образуется осадок



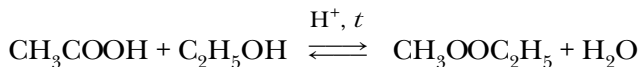
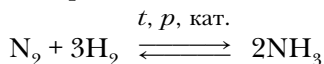
- выделяется газ, покидающий зону реакции



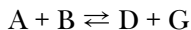
Большинство химических процессов являются *обратимыми*.

Реакции, которые осуществляются во взаимно противоположных направлениях при одних и тех же условиях, называются *обратимыми*.

Примерами обратимых реакций являются, например, синтеза аммиака и реакция этерификации — образование сложных эфиров:



Рассмотрим подробнее схему обратимой реакции:



В начальный момент времени, когда только начинается взаимодействие исходных веществ А и В, скорость прямой реакции максимальна, так как максимальна концентрация исходных веществ. Скорость же обратной реакции равна нулю, поскольку в системе ещё нет продуктов прямой реакции — веществ D и G.

По мере расходования исходных веществ А и В их концентрации уменьшаются, следовательно, и скорость прямой реакции тоже уменьшается. Появление продуктов реакции D и G означает возможность протекания и обратной реакции, скорость которой возрастает с увеличением их концентраций.

Когда скорости прямой и обратной реакций становятся равны, наступает *химическое равновесие*.

Это можно увидеть на графике (рис. 24).

С момента t_1 устанавливается *химическое равновесие*, при котором скорости прямой и обратной реакций становятся равными $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$.

***Химическое равновесие* — состояние реакционной системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны.**

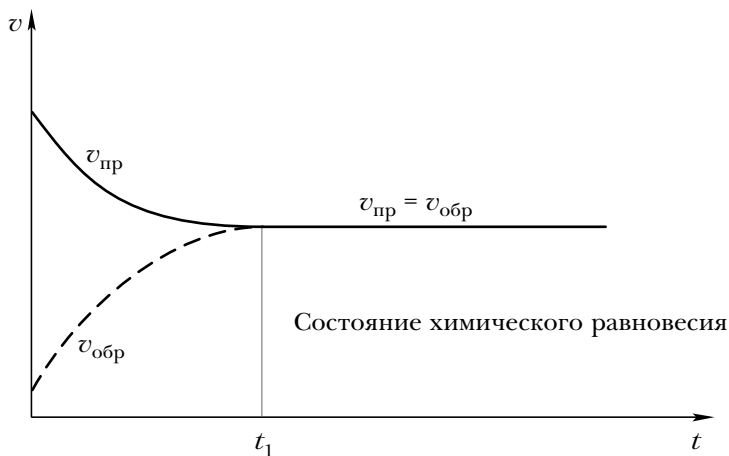


Рис. 24. Изменение скорости прямой и скорости обратной реакции

В состоянии химического равновесия концентрации веществ самопроизвольно не изменяются, их называют равновесными.

|| **Равновесные концентрации** — концентрации веществ в момент равновесия.

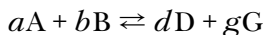
Они обозначаются формулой, заключённой в квадратные скобки.

Например, $[\text{OH}^-] = 0,5$ моль/л. Это значит, что в некоторой реакции концентрация гидроксид-ионов в момент равновесия равна 0,5 моль/л.

Химическое равновесие называют *динамическим*. В состоянии равновесия проходят прямая и обратная реакции одновременно. Их скорости одинаковы, вследствие чего изменений в системе не наблюдается.

Константа равновесия

Количественной характеристикой химического равновесия служит константа равновесия. Вернёмся к схеме обратимой реакции:



Пусть A, B, D, G — вещества в жидком или газообразном состоянии, a , b , d , g — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций равны:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} \quad (1)$$

На основании закона действующих масс запишем кинетические уравнения для прямой и обратной реакций, допуская, что порядок реакции по любому из реагентов совпадает со стехиометрическим коэффициентом:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [\text{A}]^a [\text{B}]^b \quad (2)$$

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [\text{D}]^d [\text{G}]^g \quad (3)$$

Выразим скорости реакций в уравнении (1) через произведение констант скоростей и равновесных концентраций веществ из уравнений (2) и (3):

$$k_{\text{пр}} [\text{A}]^a [\text{B}]^b = k_{\text{обр}} [\text{D}]^d [\text{G}]^g \quad (4)$$

Отношение константы скорости прямой реакции к константе скорости обратной реакции и есть *константа химического равновесия* (K):

$$K = k_{\text{пр}} / k_{\text{обр}} \quad (5)$$

Выразим константу равновесия через отношение равновесных концентраций из уравнения (4). Для этого разделим обе части уравнения на выражение $k_{\text{обр}} [\text{A}]^a [\text{B}]^b$

$$\frac{k_{\text{пр}} [\text{A}]^a [\text{B}]^b}{k_{\text{обр}} [\text{A}]^a [\text{B}]^b} = \frac{k_{\text{пр}} [\text{D}]^d [\text{G}]^g}{k_{\text{обр}} [\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (6)$$

В результате сокращения получим выражение:

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[\text{D}]^d [\text{G}]^g}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (7)$$

Константа равновесия равна отношению произведений равновесных концентраций продуктов обратной реакции (в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам) к произведению равновесных концентраций реагентов (также в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам).

Это выражение количественно описывает состояние равновесия и представляет собой выражение закона действующих масс для равновесных систем.



Константа равновесия есть величина постоянная для любой обратимой реакции. Она зависит от температуры и природы реагентов.

Значение константы равновесия характеризует выход продуктов реакции, полноту её протекания. Если $K \gg 1$, это значит, что при достижении равновесия концентрации продуктов реакции выше концентраций исходных веществ, т. е. прямая реакция прошла в значительной мере. Если же, наоборот, $K \ll 1$, выход продуктов реакции мал.

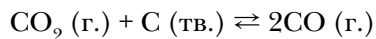
Если реакция характеризуется большим по абсолютной величине и отрицательным по знаку значением ΔG° , то можно заключить, что равновесие в данной реакции заметно сдвинуто в сторону образования продуктов.

Если же значение $\Delta G^\circ > 0$, то равновесие смещено в сторону исходных веществ.

При постоянной температуре константа равновесия — величина постоянная для данной обратимой реакции.

Значение константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от катализатора, который изменяет энергию активации как прямой, так и обратной реакции на одну и ту же величину. Катализатор лишь ускоряет наступление равновесия в данной системе, но не изменяет значения константы равновесия.

Для гетерогенных реакций в выражение константы равновесия входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе. Например:



$$K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

При изменении условий реакции происходит смещение химического равновесия. Через некоторое время оно восстанавливается вновь, но уже при другом соотношении концентраций веществ.

Если в результате этих изменений повышаются равновесные концентрации продуктов прямой реакции, то говорят, что равновесие сместилось *вправо*. Если повышаются равновесные концентрации исходных веществ прямой реакции, то говорят, что равновесие сместилось *влево*.

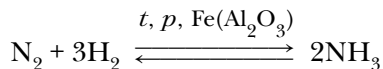
В 1884 г. французский химик и инженер Анри Ле Шателье установил принцип, определяющий влияние различных факторов на равновесие системы. Этот принцип назван **принципом Ле Шателье**.

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в сторону той реакции, которая ослабит это воздействие.

Рассмотрим влияние некоторых факторов на смещение химического равновесия.

1. Изменение температуры.

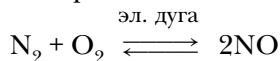
При нагревании равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при охлаждении системы — в сторону экзотермической. В качестве примера рассмотрим *экзотермическую* реакцию ($\Delta H^\circ < 0$) синтеза аммиака:



При нагревании происходит смещение равновесия в направлении реакции разложения аммиака.

При охлаждении системы снижается скорость и прямой, и обратной реакций. Следовательно, необходимо подбирать оптимальные условия проведения реакции так, чтобы скорость реакции была достаточно высокой, но в то же время и выход продукта (аммиака) оказался большим.

В эндотермической реакции ($\Delta H^\circ > 0$) синтеза оксида азота (II) NO нагревание приведёт к смещению равновесия в сторону прямой реакции:



2. Изменение концентраций реагирующих веществ.

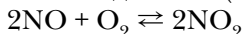
При увеличении концентрации реагирующих веществ, участвующих в реакции, равновесие смещается в сторону их расходования; при уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

Так, на примере синтеза аммиака можно заключить, что добавление в реакционную систему азота и водорода приведёт к увеличению их концентраций и, значит, к увеличению скорости прямой реакции, т. е. равновесие будет смещаться в сторону образования аммиака.

К этому выводу легко прийти, проанализировав выражение для константы равновесия.

3. Изменение давления в реакционной системе.

Когда в реакции участвуют газы, равновесие может нарушиться при изменении объёма системы. Рассмотрим нарушение равновесия вследствие изменения давления (путём уменьшения или увеличения объёма системы) на примере реакции окисления оксида азота (II) NO:



Пусть смесь азота, кислорода и оксида азота (IV) находится в равновесии при определённой температуре. Не изменяя температуры, уменьшим в 2 раза объём системы. В первый момент парциальные давления и концентрации всех газов возрастут вдвое, но при этом изменится соотношение между скоростями прямой ($v_{\text{пр}}$) и обратной ($v_{\text{обр}}$) реакций, т. е. химическое равновесие нарушится.

В самом деле, до увеличения давления концентрации газов имели равновесные значения: $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{NO}_2]$, а скорости прямой и обратной реакций определялись уравнениями:

$$\begin{aligned} v_{\text{пр}} &= k_{\text{пр}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \\ v_{\text{обр}} &= k_{\text{обр}} [\text{NO}_2]^2 \end{aligned}$$

После увеличения давления концентрации газов будут иметь значения: $2[\text{NO}]$, $2[\text{O}_2]$ и $2[\text{NO}_2]$. При этом скорости прямой и обратной реакций будут определяться уравнениями:

$$\begin{aligned} v_{\text{пр}} &= k_{\text{пр}} 2[\text{O}_2] \cdot (2[\text{NO}])^2 = 8k_{\text{пр}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = 8v_{\text{пр}} \\ v_{\text{обр}} &= k_{\text{обр}} (2[\text{NO}_2])^2 = 4k_{\text{обр}} [\text{NO}_2]^2 = 4v_{\text{обр}} \end{aligned}$$

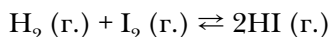
Таким образом, в результате увеличения давления скорость прямой реакции возросла в 8 раз, а обратной — только в 4 раза. Равновесие в системе нарушено — прямая реакция преобладает над обратной. После того как скорости реакций станут равными, химическое равновесие в системе вновь устано-

вится, но количество оксида азота (IV) NO_2 в смеси возрастёт, т. е. *равновесие сместится в сторону образования продуктов прямой реакции*.

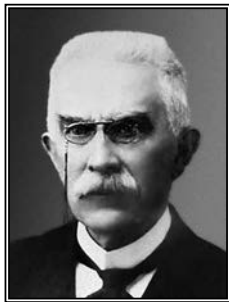
Нетрудно заметить, что неодинаковое изменение скоростей прямой и обратной реакций связано с тем, что число молекул газов исходных веществ и продуктов реакции неодинаково. Две молекулы оксида азота (II) NO и одна молекула кислорода превращаются в две молекулы оксида азота (IV) NO_2 . При прочих равных условиях давление газа тем выше, чем больше молекул заключено в данном объёме газа. Поэтому реакция, протекающая с увеличением числа молекул газообразных веществ, приводит к возрастанию давления, а реакция, протекающая с уменьшением числа молекул газов, — к его понижению.

При увеличении давления равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газов, т. е. в сторону понижения давления. При уменьшении давления равновесие смещается в сторону возрастания числа молекул газов.

В том случае, когда реакция протекает без изменения числа молекул газов, равновесие не нарушается при сжатии или при расширении системы. Например:



Изменение давления практически не сказывается на объёме жидких и твёрдых веществ и, значит, не изменяет их концентраций. Таким образом, в реакциях, в которых не участвуют газы, состояние химического равновесия не зависит от давления.



Анри Луи
Ле Шателье
(1850–1936)



Анри Луи Ле Шателье — французский физикохимик, член Парижской академии наук. Совместно с М. Бертелло занимался исследованием процессов воспламенения, горения и детонации рудничного газа; предложил оригинальный способ определения теплоёмкости газов при высоких температурах; изучал химические процессы в металлургии; создал металлографический микроскоп; изучал свойства и способы приготовления цементов. В 1884 г. сформулировал общий закон смещения химического равновесия — *принцип Ле Шателье*, который используется для моделирования различных технологических процессов.

Основные выводы

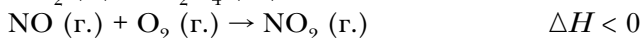
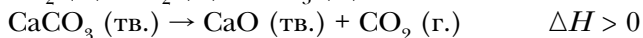
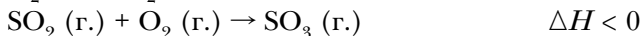
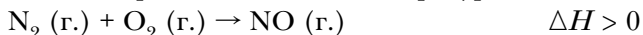
1. По признаку обратимости реакции подразделяют на обратимые и необратимые.
2. В обратимых реакциях обязательно устанавливается химическое равновесие — состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны.

3. Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия — отношение произведения равновесных молярных концентраций продуктов реакции к произведению молярных равновесных концентраций исходных веществ в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам.
4. При изменении внешних условий равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабит внешнее воздействие (*принцип Ле Шателье*).

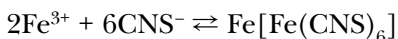
Ключевые понятия. Обратимые и необратимые реакции • Химическое равновесие • Константа химического равновесия • Равновесные концентрации • Смещение химического равновесия • Принцип Ле Шателье

Вопросы и задания

- ◇ 1. Чем характеризуется состояние химического равновесия? Как изменяется химическое равновесие при изменении внешних условий?
- ◇ 2. Что характеризует константа равновесия? Какой вывод можно сделать, если для некоторой реакции $K \ll 1$?
- ◇ 3. Почему катализатор не влияет на смещение химического равновесия?
- ❖ 4. Ниже приведены схемы некоторых реакций. Преобразуйте данные схемы в уравнения обратимых реакций и определите, в какую сторону сместится равновесие: а) при повышении температуры; б) повышении давления.



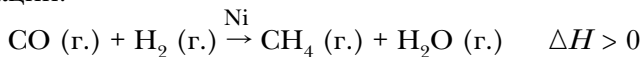
- ❖ 5. Как изменится окраска раствора при добавлении в равновесную систему:



вишнёво-красное окрашивание

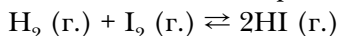
а) раствора FeCl_3 ; б) раствора KCNS ; в) раствора KCl ? Ответ обоснуйте.

- ❖ 6. Обсудите факторы, с помощью которых можно увеличить выход метана в реакции:



(преобразуйте данную схему в уравнение обратимой реакции, расставив коэффициенты).

- ❖ 7. Равновесие в реакции синтеза иодоводорода:



установилось при следующих концентрациях веществ: водорода — 1,6 моль/л, иода — 2 моль/л, иодоводорода — 3,6 моль/л. Определите исходные концентрации иода и водорода и рассчитайте константу равновесия.

- ❖ 8. Константа равновесия в обратимой реакции: $A (г.) + B (г.) \rightleftharpoons AB (г.)$ равна 2. Исходные концентрации веществ А и В до начала реакции равны соответственно 2 и 4 моль/л. Вычислите равновесные концентрации веществ А, В и АВ.
- ◆ 9. В закрытом сосуде происходит реакция синтеза аммиака из азота и водорода. Как изменились бы скорости прямой и обратной реакций, если бы объём сосуда был меньше в 3 раза? Что можно сказать о смещении равновесия в этом случае?

§ 14. Классификация химических реакций

Вокруг нас и в нашем организме непрерывно осуществляются сотни разнообразных химических реакций. Существует множество критериев классификации реакций (табл. 10).

Таблица 10. Классификация реакций

Классификационные признаки	Типы реакций
Число и состав реагентов и продуктов реакции	Соединения, разложения, замещения и обмена
Тепловой эффект реакции	Экзотермические и эндотермические
Изменение степени окисления элементов в ходе реакции	Окислительно-восстановительные и неокислительно-восстановительные
Число фаз в системе	Гомогенные и гетерогенные
Число частиц (порядок реакции)	1-го, 2-го, 3-го порядка
Обратимость процесса	Обратимые и необратимые
Способ воздействия на скорость реакции	Каталитические, фотохимические, радиационные и др.
Число элементарных стадий	Простые и сложные
Механизм реакции (по типу разрыва химических связей)	Радикальные и ионные (в органической химии: электрофильные, нуклеофильные)

Одним из распространённых критериев является выделение реакций по составу и количеству реагирующих веществ (табл. 11).

Таблица 11. Классификация реакций по составу и количеству реагирующих веществ

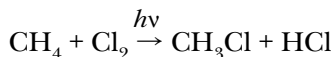
Типы реакций	Примеры
Реакции соединения — реакции, в ходе которых из нескольких простых или сложных веществ образуется сложное	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$
Реакции разложения — реакции, в ходе которых из сложного вещества образуется несколько простых или других сложных	$2\text{HgO} \xrightarrow{t} 2\text{Hg} + \text{O}_2 \uparrow$ $\text{BaCO}_3 \xrightarrow{t} \text{BaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ $\text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{t} \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
Реакции замещения — реакции, в процессе которых при взаимодействии простого и сложного вещества образуется другое простое и другое сложное вещество	$\text{Zn} + \text{CuCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{Cu}$ $\text{CuO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Na} = 2\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$
Реакции обмена — реакции, в ходе которых в результате взаимодействия двух сложных веществ образуется два других сложных вещества	$\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$ $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

Тем не менее для органических реакций при такой классификации есть и своя специфика. Важно определить, *как преобразуется органическое вещество*: происходит замещение одних атомов в его молекуле другими или, например, осуществляется присоединение за счёт разрыва π -связи и т. д.

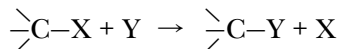
Типы реакций в органической химии

Рассмотрим некоторые типы реакций в органической химии.

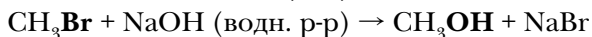
Реакции замещения. Обсудим их на примере взаимодействия между простым и сложным веществом и между двумя сложными веществами. Например, хлорирование метана:




В таких реакциях какой-либо атом или группа атомов замещает в молекуле органического вещества другой атом или группу атомов. В общем виде схема этого процесса может быть представлена следующим образом:



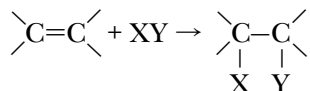
Пример реакции замещения между двумя сложными веществами:



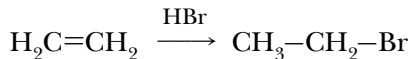
 Пользуясь терминологией неорганической химии, мы могли бы отнести такую реакцию к типу реакций обмена. В органической химии важны прежде всего те изменения, которые претерпела органическая молекула: атом брома в молекуле бромметана замещён на гидроксильную группу —ОН. Поэтому эта реакция классифицируется как замещение.

Особенностью реакций замещения в органической химии в сравнении с неорганическими соединениями является то, что в качестве продуктов образуются не простое и сложное вещества, а оба сложные. Но ведь среди органических соединений и нет простых веществ!

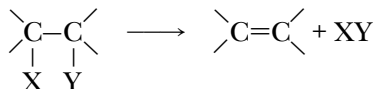
Реакции присоединения. В результате таких реакций какой-либо реагент присоединяется к молекуле органического вещества по кратной (двойной или тройной) связи:




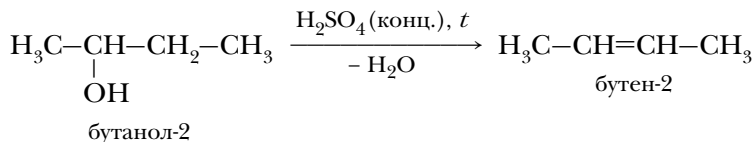
В случае кратной связи одна общая электронная пара между атомами углерода обуславливает σ -связь, остальные — π -связи. В ходе реакций присоединения происходит разрыв именно менее прочной π -связи. Например, взаимодействие этилена с бромоводородом:



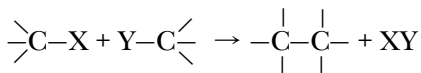
Реакции отщепления. В процессе таких реакций, наоборот, две σ -связи C—X и C—Y разрываются, а новая углерод-углеродная π -связь формируется:



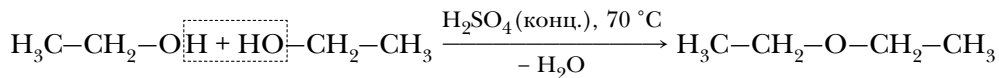
 Например, *внутримолекулярная* дегидратация (приставка *де-* указывает на процесс отщепления) спиртов (отщепление воды):



Возможен и другой вариант: две взаимодействующие молекулы конденсируются в одну за счёт отщепления XY:



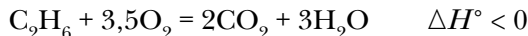
Примером такой реакции может служить *межмолекулярная* дегидратация спиртов:



Это далеко не полный перечень типов органических реакций.

Приведём некоторые примеры реакций, используя критерии их классификации, представленные в таблице 11.

По тепловому эффекту различают реакции экзо- и эндотермические. Например, экзотермической реакцией является горение этана:



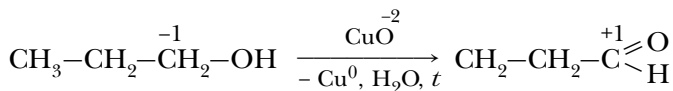
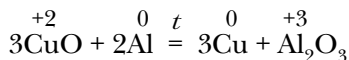
Эндотермической является реакция разложения карбоната кальция:



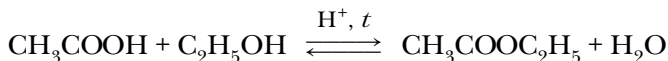
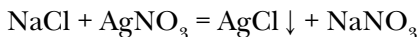
По изменению степеней окисления веществ реакции могут быть окислительно-восстановительными и могут не являться таковыми.

Напомним, что *окислительно-восстановительные реакции* — реакции, в ходе которых изменяются степени окисления атомов элементов.

Примером такой реакции является восстановление меди из оксида меди (II) CuO при алюмотермии или окисление спирта до альдегида:



Примером реакции, в ходе которой не изменяются степени окисления атомов элементов, может быть неорганическая реакция обмена или органическая — этерификации:



Более подробно мы рассмотрим окислительно-восстановительные реакции в главе 4.

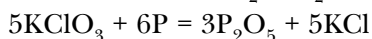
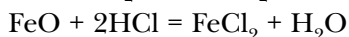
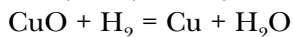
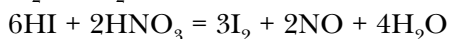
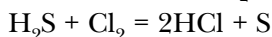
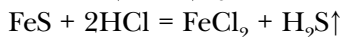
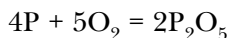
Основные выводы

1. Существуют различные критерии классификации химических реакций.
2. Одним из критериев классификации реакций в органической химии является их механизм.

Ключевые понятия. Классификация реакций • Экзотермические и эндотермические реакции • Обратимые и необратимые реакции • Окислительно-восстановительные реакции

Вопросы и задания

- ◆ 1. Приведите пять примеров промышленно значимых обратимых реакций. В чём их особенности?
- ◆ 2. Из приведённого списка выберите уравнения окислительно-восстановительных реакций. Укажите элементы, атомы которых изменяют свою степень окисления.



- ◆ 3. Приведите по пять примеров экзо- и эндотермических реакций. Запишите их уравнения.
- ◆ 4. Какие из перечисленных ниже реакций являются обратимыми, а какие нет: горение метана, синтез оксида азота (II), этерификация, взаимодействие цинка с соляной кислотой, гидролиз карбида кальция, гидролиз хлорида алюминия? Запишите уравнения реакций.
- ❖ 5. Используя критерии классификации реакций (см. табл. 11), приведите примеры всех типов реакций.
- ✕ 6. *Страницы Российской истории химии.* Г.И. Гесс.

§ 15. Растворы. Классификация растворов.

Способы выражения концентрации растворов


«Водные растворы представляют особый интерес уже потому, что в земле и в воде, в растениях и в животных, в химической практике и на заводах постоянно образуются растворы и они играют важную роль в химических превращениях, всюду происходящих, так как вещества, перешедшие в раствор, представляют наилучшие условия для химических превращений...» Эти слова Д.И. Менделеева как нельзя лучше характеризуют значение изучаемой нами темы.

При смешении веществ в твёрдом, жидком или газообразном состоянии могут происходить либо химические реакции, либо образование смеси веществ, либо оба процесса одновременно.

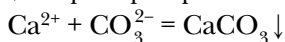
Смеси веществ

Смеси веществ по степени дисперсности (*дисперсность* — характеристика размеров частиц растворённого вещества) можно классифицировать в зависимости от размера частиц на *грубодисперсные системы*, *коллоидные* и *истинные растворы*.

Грубодисперсные системы	Коллоидные растворы	Истинные растворы
Размер частиц диспергированного вещества составляет 1000 нм и более	Размер частиц диспергированного вещества составляет 1–100 нм	Размер частиц диспергированного вещества определяется размером ионов, молекул, ионных пар и различных ассоциатов

 В зависимости от агрегатного состояния среды и диспергированных в ней других веществ механические смеси относят к *суспензиям*, *эмульсиям*, *аэрозолям*, *пенам* и т. д.

Суспензии — взвеси частиц одного или нескольких твёрдых веществ в жидкой среде. Суспензиями являются кристаллические осадки, образующиеся в ходе реакций в растворах электролитов, например образования осадка карбоната кальция:



Эмульсии — взвеси каплей одной или нескольких жидких фаз в среде другой по составу жидкой фазы. Эмульсии со временем разрушаются, капли при соприкосновении друг с другом сливаются, и эмульсия постепенно расслаивается на несмешивающиеся жидкости. Пример эмульсии — смесь растительного масла и воды после взбалтывания.

Аэрозоли — взвеси жидких и твёрдых частиц в газообразной среде. Примерами аэрозолей являются туман, дым и пыль. Наиболее мелкие частицы (< 100 нм) содержатся в дыме.

Коллоидные растворы (или золи) — микрогетерогенные системы с жидкой средой, содержащей очень мелкие частицы, участвующие в интенсивном броуновском движении. Они равномерно распределены по объёму и кажутся однородными и прозрачными.

Коллоидные растворы чрезвычайно распространены в нашей жизни. Чай, кофе, соки — это коллоидные растворы (рис. 25).



а



б



в

Рис. 25. Смеси веществ:

а — суспензия (мел в воде); *б* — эмульсия (молоко); *в* — коллоидный раствор (чай)

Более подробно рассмотрим истинные растворы.

Истинные растворы

Вещество, присутствующее в растворе в большем количестве, обычно называют *растворителем*, а другие вещества — *растворёнными*.

Истинные растворы — гомогенные системы переменного состава, содержащие частицы (атомы, молекулы или ионы) растворённого вещества, растворителя и продукты их взаимодействия.

Состояние раствора определяется тремя основными параметрами: температурой, давлением и концентрацией растворённых веществ. При растворении данного вещества в данном растворителе при постоянных давлении и температуре концентрация растворённого вещества увеличивается не беспрдельно. В какой-то момент времени вещество перестаёт растворяться, достигается определённая его концентрация, которая далее уже не

изменяется и остаётся величиной постоянной. Это — признак наступления *фазового равновесия*.

Фазовое равновесие по своему характеру является динамическим: какая-то часть вещества непрерывно переходит в раствор, растворяется, и одновременно такая же часть этого вещества выделяется из раствора. При этом агрегатное состояние вещества, растворяемого и выделяющегося, является одним и тем же.

По степени насыщенности растворённым веществом растворы могут быть *насыщенными*, *пересыщенными* и *ненасыщенными*.

Насыщенный раствор — раствор, находящийся в фазовом равновесии с растворённым веществом.

Пересыщенный раствор — неустойчивая система, в которой содержание растворённого вещества больше, чем в насыщенном растворе этого же вещества при тех же значениях температуры и давления. Появление в таких растворах кристалла растворённого вещества вызывает массовую кристаллизацию.

Ненасыщенный раствор — раствор, в котором при данных температуре и давлении возможно дальнейшее растворение содержащегося в нём вещества. Такие растворы всегда представляют собой однофазную систему.

Чтобы охарактеризовать количественно, сколько вещества можно растворить в том или ином растворителе, пользуются величиной, которую называют *растворимостью*.

Растворимость (при данных условиях) — масса вещества, растворённого в 100 г растворителя (при данных условиях).

Растворимость зависит от температуры. На рисунке 26 приведён график такой зависимости. Резко поднимающаяся вверх кривая растворимости нитрата калия KNO_3 показывает, что с повышением температуры растворимость этой соли быстро увеличивается. Растворимость же поваренной соли $NaCl$ лишь незначительно изменяется по мере повышения температуры.

Количественно состав растворов выражают *концентрацией*.

||| **Концентрация** вещества в растворе — величина, измеряемая количеством или массой растворённого вещества в определённом объёме или массе раствора.

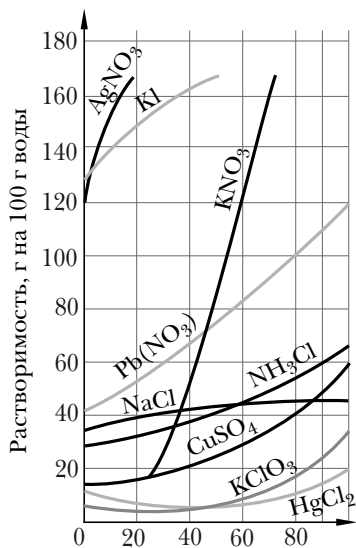


Рис. 26. График зависимости растворимости некоторых солей от температуры

Способы выражения концентрации растворов

Чаще всего концентрацию веществ в растворах выражают через его *массовую долю* в растворе или *молярную концентрацию*.

Массовая доля (w) — отношение массы растворённого вещества к массе раствора. Массовая доля, выраженная в процентах (процентная концентрация), показывает, какая масса растворённого вещества (в г) содержится в 100 г раствора:

$$w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}}}$$

где $m_{\text{в-ва}}$ — масса растворённого вещества; $m_{\text{р-ра}}$ — масса раствора; $m_{\text{р-ля}}$ — масса растворителя.

Молярная концентрация (c) — отношение количества растворённого вещества к объёму раствора:

$$c = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}$$

где $n_{\text{в-ва}}$ — количество растворённого вещества (моль); $V_{\text{р-ра}}$ — объём раствора.

Физический смысл молярной концентрации вещества — это количество растворённого вещества (в молях), которое содержится в 1 л раствора.

Единица молярной концентрации — моль/л (часто вместо этого обозначения употребляется М). Например, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/л (или: 2М раствор H_2SO_4). Это значит, что в 1 л такого раствора содержится 2 моль H_2SO_4 . Растворы с концентрацией 0,1 моль/л называют децимолярными, 0,01 моль/л — сантимольными, 0,001 моль/л — миллимольными. При одинаковой молярной концентрации равные объёмы растворов содержат одинаковые количества растворённых веществ.

Взаимосвязь способов выражения концентрации растворённого вещества представлена в таблице 12.

Таблица 12. Взаимосвязь способов выражения концентрации растворённого вещества

Способ выражения концентрации раствора	$w(\text{X})$	$c(\text{X})$
Массовая доля $w(\text{X})$	$w(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{m_{\text{р-ра}}}$	$w(\text{X}) = \frac{M(\text{X})}{1000 \cdot \rho(\text{X})} \cdot c(\text{X})$
Молярная концентрация $c(\text{X})$	$c(\text{X}) = \frac{1000 \cdot \rho(\text{X})}{M(\text{X})} \cdot w(\text{X})$	$c(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{V_{\text{р-ра}}}$



Моляльная концентрация — число молей растворённого вещества в 1000 г растворителя. Раствор с концентрацией 0,5 моль/кг называют 0,5-моляльным.

Основные выводы

1. Смеси веществ по степени дисперсности можно подразделить на грубо-дисперсные системы, коллоидные и истинные растворы.
2. В истинных растворах размеры частиц растворённого вещества сопоставимы с размерами частиц растворителя. Растворы — это гомогенные системы переменного состава, состоящие из растворителя, растворённого вещества и продуктов их взаимодействия.
3. По степени насыщения растворы бывают насыщенными, пересыщенными и ненасыщенными.
4. Способность вещества растворяться в том или ином растворителе количественно выражается растворимостью.
5. Состав раствора может выражаться массовой долей растворённого вещества, молярной и моляльной концентрацией растворённого вещества.

Ключевые понятия. Растворы • Истинные и коллоидные растворы • Эмульсии, суспензии • Растворимость вещества • Растворы насыщенные, пересыщенные и ненасыщенные • Массовая доля вещества в растворе • Молярная концентрация вещества

Вопросы и задания

- ◆ 1. В медицине используется физиологический раствор — 0,85%-й раствор поваренной соли NaCl . Рассчитайте массу поваренной соли и массу воды, которая потребуется для получения 200 г такого раствора.
- ◆ 2. Раствор уксусной кислоты CH_3COOH , в котором её массовая доля составляет 9 %, известен под названием «столовый уксус». Вычислите массу 100%-й уксусной кислоты и массу воды, которые потребуются для приготовления 1 кг столового уксуса.
- ◆ 3. Какая масса пергидроля (30%-го раствора пероксида водорода H_2O_2) и воды потребуется для приготовления 100 г 3%-го раствора пероксида водорода, используемого в медицине для обработки ран и ссадин?
- ◆ 4. Какую массу ледяной уксусной кислоты надо взять, чтобы при добавлении к 200 г 9%-го раствора уксусной кислоты получить 80%-й раствор?
- ◆ 5. Какие массы 10- и 5%-го растворов гидроксида натрия NaOH потребуются для приготовления 200 г 8%-го раствора?
- ❖ 6. Растворимость лимонной кислоты составляет 59,4 г на 100 г воды при 20 °С. Вычислите массовую долю лимонной кислоты в её насыщенном растворе при данной температуре.
- ❖ 7. Растворимость сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 100 г воды при 0 °С составляет 179 г, а при 100 °С — 487 г. Какова масса сахара, которую можно растворить:

- а) в 200 г замерзающей воды (при 0°C); б) в таком же количестве кипящей воды (при 100°C)? Какая масса сахара должна выпасть в осадок, если охладить до 0°C полученный при 100°C насыщенный раствор?
- ❖ 8. Вычислите молярную концентрацию хлорид-ионов в растворе, полученном при смешивании 250 мл 1,5М раствора хлорида натрия и 150 мл 0,05М раствора нитрата серебра.
 - ◆ 9. Как, имея в своём распоряжении 0,1М растворы хлорида калия и нитрата меди, получить практически чистый нитрат калия?

§ 16. Водные растворы электролитов

Термины «электролиты», «электрод», «ион» были предложены английским физиком и химиком М. Фарадеем в 1834 г. Они были введены, когда учёный исследовал воздействие электрического тока на растворы кислот, щелочей и солей.

В зависимости от результата воздействия электрического тока вещества можно разделить на две группы: *электролиты* и *неэлектролиты*. Для изучения электрической проводимости веществ воспользуемся прибором (рис. 27).

☞ Проверим, проводят ли электрический ток: кристаллы поваренной соли, дистиллированная вода и раствор поваренной соли. Для этого опустим электроды прибора в каждое из веществ. Мы наблюдаем, что лампа загорается при опускании электродов только в раствор хлорида натрия. Сделаем вывод: раствор NaCl является электролитом. Не забудем, что каждый раз следует промывать электроды дистиллированной водой, перед тем как испытать электропроводность того или иного вещества.



Рис. 27. Прибор для испытания электропроводности растворов

Вспомним, что вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток, называются *электролитами*. Вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрический ток, называются *неэлектролитами*.

В 1883 г. шведский учёный С. Аррениус приступил к изучению электропроводности водных растворов, а в 1887 г. он сформулировал *теорию электролитической диссоциации*. Позднее эта теория развивалась и совершенствовалась. Современная *теория водных*

растворов электролитов, помимо теории электролитической диссоциации С. Аррениуса, включает в себя представления о гидратации ионов (Д.И. Менделеев, И.А. Каблуков, В.А. Кистяковский), теорию сильных электролитов (П.Й. Дебай, Э.А. Хюккель).

Основные положения современной теории электролитической диссоциации.

1. Электролиты в растворах самопроизвольно распадаются на ионы под действием молекул растворителя. Такой процесс называется **электролитической диссоциацией**. Диссоциация также происходит при плавлении твёрдых электролитов (термическая диссоциация электролитов).

2. Ионы отличаются от атомов по составу и по свойствам. В водных растворах ионы находятся в гидратированном состоянии. Гидратированные ионы отличаются по свойствам от ионов в газообразном состоянии вещества.

3. В растворах или расплавах электролитов движение ионов хаотично, но при пропускании через раствор или расплав электролита электрического тока оно становится направленным: катионы движутся к катоду, анионы — к аноду. Раствор или расплав электролита является проводником с ионной проводимостью — проводником II рода*.

Механизм электролитической диссоциации веществ с ионным и ковалентным типом связи

Рассмотрим механизм электролитической диссоциации веществ с ионной связью на примере диссоциации хлорида натрия NaCl в водном растворе.

В молекулах воды химическая связь — ковалентная полярная. Молекулы представляют собой *диполи*: на одном конце диполя δ^- (частичный отрицательный заряд), на другом — δ^+ (частичный положительный заряд). Молекулы воды связаны между собой *водородными связями* (см. с. 35–36).

Соединение NaCl — ионное. Напомним, что в узлах кристаллической решётки хлорида натрия расположены катионы Na^+ и анионы Cl^- .

Когда кристалл NaCl попадает в воду, диполи воды ориентируются своими полюсами относительно ионов на поверхности кристалла: отрицательным полюсом диполя — к катионам Na^+ , положительным полюсом диполя — к анионам Cl^- . Происходит процесс соединения ионов соли с молекулами воды — *гидратация ионов*, которая является основной причиной диссоциации электролита. Таким образом, молекулы воды во много раз ослабляют притяжение ионов друг к другу в кристаллической решётке соли (рис. 28). Уравнение диссоциации хлорида натрия:



* В отличие от металлов — проводников с электронной проводимостью, или проводников I рода.

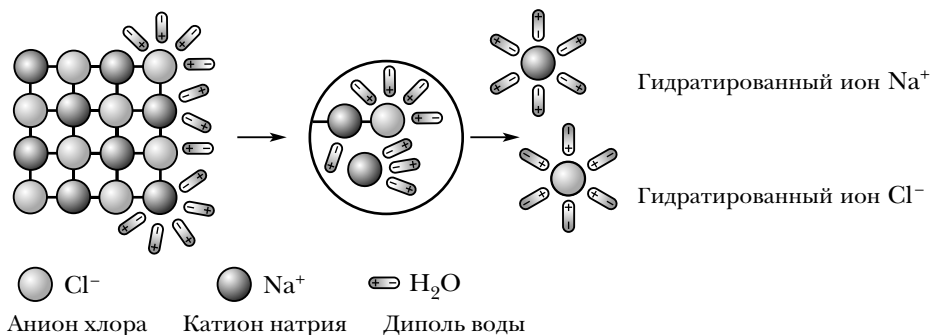


Рис. 28. Схема электролитической диссоциации вещества с ионным типом связи (NaCl)

Гидратированные ионы — ионы, химически связанные с молекулами воды.

Одним из важных факторов, обуславливающих возможность диссоциации электролитов в водных растворах, является высокая диэлектрическая проницаемость воды.

Диэлектрическая проницаемость вещества (ϵ) показывает, во сколько раз силы взаимодействия между заряженными частицами в данной среде слабее, чем в вакууме.

У воды диэлектрическая проницаемость достаточно высока ($\epsilon = 81$ при $t = 20^\circ\text{C}$), т. е. в воде силы притяжения между разноимённо заряженными ионами будут в 81 раз слабее, чем в вакууме. Для сравнения: диэлектрическая проницаемость воздуха равна примерно 1, этилового спирта — 26, глицерина — 43.

Таким образом, при взаимодействии с водой кристалла вещества с ионным типом связи происходят следующие процессы:

- разрушение водородных связей между молекулами воды;
- ориентация диполей воды относительно ионов кристалла;
- распад кристалла на ионы (диссоциация);
- гидратация ионов.

Фактически все эти процессы происходят *одновременно*.

В ходе диссоциации ионных связей энергия затрачивается, а при гидратации — выделяется. Растворение одних электролитов — процесс *экзотермический*. В таком случае энергия гидратации с избытком компенсирует затраты энергии диссоциации ионных связей. При растворении других электролитов происходит поглощение теплоты, это — *эндотермический* процесс, энергия гидратации в данном случае меньше энергии диссоциации ионных связей.

Рассмотрим на примере диссоциации хлороводорода схему процесса диссоциации веществ с ковалентным полярным типом связи (рис. 29).

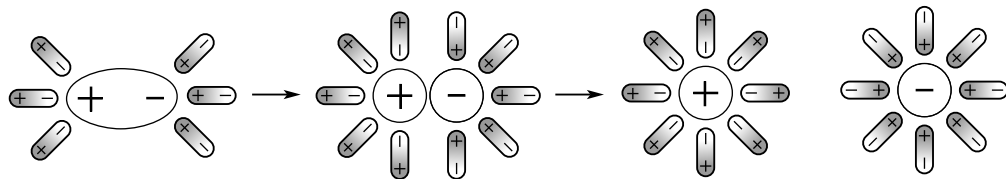
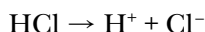


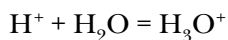
Рис. 29. Схема электролитической диссоциации вещества с ковалентным полярным типом связи (HCl)

Хлороводород HCl — ковалентное полярное соединение. Его молекулы представляют собой диполи, на одном конце которых расположен δ^+ (частичный положительный заряд), а на другом — δ^- (частичный отрицательный заряд).

При попадании полярных молекул HCl в воду диполи воды ориентируются относительно диполей HCl. Происходит *поляризация* молекул $H \rightarrow Cl$, в результате которой общая электронная пара практически полностью смещается к атомной частице хлора, происходит диссоциация связи $H \rightarrow Cl$ и образование *гидратированных* ионов. Уравнение диссоциации хлороводорода:

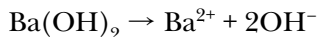
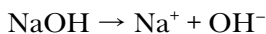


В случае диссоциации ковалентного полярного соединения происходит также дальнейшее взаимодействие ионов H^+ с молекулами воды — образование иона гидроксония H_3O^+ :



Электролитическая диссоциация щелочей, кислот и солей

Щёлочи. Растворимые основания (щёлочи): NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ — ионные кристаллические соединения, состоящие из катионов металлов и гидроксид-анионов OH^- . Поэтому в водном растворе щелочей существуют гидратированные катионы металлов и гидроксид-анионы OH^- . Уравнения диссоциации щелочей:



Таким образом, если рассмотреть основание в свете теории электролитической диссоциации, можно сделать следующий вывод.

Основания — это электролиты, в водных растворах которых находится только один вид анионов — гидроксид-анионы OH^- .

Напомним, что в качестве примеров оснований мы выбрали щёлочи — растворимые основания. *Нерастворимые* в воде основания также могут диссоциировать на ионы, но, в отличие от щелочей, вследствие низкой рас-

творимости концентрация ионов будет незначительной, а параллельно с диссоциацией будет происходить соединение ионов.

Кислоты. Рассмотрим диссоциацию кислот на примере сильных кислот: хлороводородной HCl , азотной HNO_3 , серной H_2SO_4 .

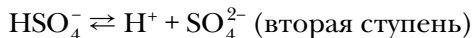
Кислоты — ковалентные соединения *молекулярного строения*. Механизм их диссоциации был рассмотрен на примере хлороводородной кислоты HCl . В результате её диссоциации образовывались ионы водорода H^+ (H_3O^+) и анионы кислотного остатка Cl^- :



Диссоциация азотной кислоты:



Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, причём диссоциация по второй ступени и далее происходит гораздо труднее, потому что отрыв H^+ происходит от отрицательно заряженной частицы:



Суммарное уравнение:



Сделаем вывод, что представляют собой кислоты в свете теории электролитической диссоциации.

|| **Кислоты** — это электролиты, в водных растворах которых находится только один вид катионов — катионы водорода H^+ (катионы гидроксония H_3O^+).

Соли. Рассмотрим соли в свете теории электролитической диссоциации.

|| **Соли** — это электролиты, диссоциирующие в водном растворе на катионы металлов и анионы кислотных остатков.

Это справедливо только для средних солей, хотя среди солей различают разные типы в зависимости от состава. Приведём примеры некоторых из них.

Средние соли действительно существуют в растворах в виде катионов металла и анионов кислотного остатка; в растворах *основных солей*, кроме этого, присутствуют гидроксид-анионы OH^- , а в растворах *кислых солей*, кроме катионов металла и анионов кислотного остатка, находятся также катионы водорода (ионы гидроксония) (табл. 13).

Соли аммония вместо катиона металла содержат катион аммония NH_4^+ . Запишем уравнение диссоциации нитрата аммония:

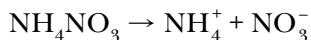



Таблица 13. Диссоциация средних, кислых и основных солей

Уравнения диссоциации солей		
средних	кислых	основных
$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NaHCO}_3 = \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$ Суммарное уравнение: $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$\text{CaOHCl} = \text{CaOH}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{CaOH}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$ Суммарное уравнение: $\text{CaOHCl} = \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^-$

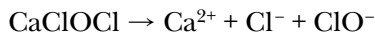
В ряде случаев при смешивании растворов солей с одноимённым анионом образуются так называемые *двойные соли*. Кристаллы таких солей образованы двумя видами катионов и одним видом анионов.

 **Двойные соли** — соли, в растворе которых присутствуют катионы нескольких металлов (или аммония и какого-либо металла) и анионы одного кислотного остатка. Например, при смешивании растворов сульфата калия и сульфата хрома (III) и последующем упаривании воды можно выделить кристаллогидрат сульфата калия-хрома (III) — хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При его растворении в воде образуются два вида катионов — ионы калия и алюминия:



Существуют также соли, кристаллы которых образованы катионами одного вида и несколькими видами анионов. Например, хлорная известь — хлорид-гипохлорит кальция CaClOCl . Это — смешанная соль.

Смешанные соли — соли, в растворе которых существуют катионы какого-либо металла и анионы нескольких кислотных остатков. Уравнение диссоциации хлорной извести:



Сильные и слабые электролиты.

Степень электролитической диссоциации

Электролитическая диссоциация является *обратимым* процессом. Однако при растворении многих электролитов равновесие диссоциации значительно смещено в сторону образования ионов. В растворах таких электролитов диссоциация происходит практически полностью. Их называют **сильными**. При растворении других электролитов диссоциация происходит в незначительной мере, это — **слабые электролиты**.

Для количественной оценки силы электролита служит степень электролитической диссоциации (α).

Степень электролитической диссоциации (α) — отношение количества вещества электролита, распавшегося на ионы ($n_{\text{дисс}}$), к количеству вещества электролита, поступившего в раствор ($n_{\text{общ}}$):

$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс}}}{n_{\text{общ}}}$$

Степень диссоциации изменяется в пределах $0 < \alpha \leq 1$ и может быть выражена в процентах.

Так, если степень диссоциации уксусной кислоты в 1М растворе (молярная концентрация $c = 1$ моль/л) составляет 0,42 %, это означает, что из 10 000 молекул уксусной кислоты только 42 распадаются на ионы, остальные находятся в недиссоциированном состоянии. Уксусная кислота — слабый электролит.

От каких же факторов зависит степень электролитической диссоциации?

Разные вещества распадаются на ионы с разной скоростью, и сам процесс электролитической диссоциации в одних случаях происходит легко, а в других — с трудом и обратимо.

Так, ионные вещества, как правило, сильные электролиты. Среди веществ с ковалентной связью встречаются как сильные, так и слабые электролиты. Таким образом, степень электролитической диссоциации прежде всего зависит от *природы электролита*.

В этом опыте снова используем прибор для изучения электрической проводимости веществ (см. рис. 27).

Опустим электроды в стакан с ледяной уксусной кислотой (100%-й). Постепенно к уксусной кислоте будем добавлять воду небольшими порциями, постоянно перемешивая раствор.

Как будет меняться яркость свечения лампочки? Что можно сказать об изменении электропроводности при постепенном разбавлении уксусной кислоты?

Анализируя результат проделанного опыта, можно заключить, что степень электролитической диссоциации зависит от *концентрации* электролита. Чем больше концентрация электролита, тем меньше степень его диссоциации.

На степень диссоциации влияет и температура. Чем выше температура, тем активнее происходит процесс распада электролита на ионы, и, следовательно, степень электролитической диссоциации повышается.

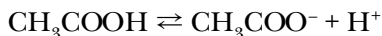
Таким образом, *степень электролитической диссоциации зависит от температуры, природы электролита и его концентрации*.

К сильным электролитам относятся щёлочи и большинство солей, а также некоторые кислоты (HCl , HNO_3 , H_2SO_4), к слабым — почти все органические кислоты, раствор аммиака и т. д. (табл. 14).

Таблица 14. Классификация электролитов по силе

Электролиты	
слабые	сильные
<p>Многие неорганические кислоты: H_2S, HCN, HClO, H_2CO_3, H_2SO_3</p> <p>Практически все органические кислоты: HCOOH, CH_3COOH, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ и др.</p> <p>Водный раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$</p> <p>Вода H_2O</p>	<p>Щёлочи: KOH, NaOH и др.</p> <p>Большинство солей: NaCl, AgNO_3, BaCl_2 и др.</p> <p>Некоторые неорганические кислоты: HClO_4, HI, HBr, HCl, HNO_3, H_2SO_4</p>

Силу электролита можно охарактеризовать с помощью константы химического равновесия процесса диссоциации электролита — **константы диссоциации (K)**. Так, например, диссоциация уксусной кислоты:



характеризуется (при 25 °C) константой диссоциации:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Константа диссоциации зависит от температуры, но не зависит от концентрации электролита. В этом её существенное отличие от степени электролитической диссоциации. Чем больше значение константы диссоциации, тем сильнее электролит.



Сванте Август
Аррениус
(1859–1927)



Шведский учёный **Сванте Август Аррениус** окончил Упсальский университет, где изучал физику, химию и математику. Работал в Рижском политехническом институте с Оствальдом, в Вюрцбурге — с Фридрихом Кольраушем, в Грацком университете — с Людвигом Больцманом и в Амстердамском университете — с Якобом Вант-Гоффом. С 1891 г. читал лекции по физике в Стокгольмском университете.

В 1903 г. Аррениусу была присуждена Нобелевская премия по химии «как факт признания особого значения его теории электролитической диссоциации для развития химии».

С. Аррениус проводил исследования во многих областях физики: опубликовал статью о шаровых молниях (1883), изучал влияние солнечной радиации на атмосферу, искал объяснение таким климатическим изменениям, как ледниковые пе-

риоды, пытался применить физико-химические теории к изучению вулканической активности. В 1905 г. Аррениус был назначен директором физико-химического Нобелевского института в Стокгольме и оставался на этом посту до конца жизни.

Основные выводы

1. Электролиты в водном растворе существуют в виде ионов, находящихся в гидратированном состоянии.
2. К электролитам относятся кислоты, основания и соли. В растворах кислот в качестве катионов существуют только ионы гидроксония H_3O^+ , в растворах оснований в качестве анионов — только гидроксид-анионы OH^- , в растворах солей — катионы металлов и анионы кислотных остатков.
3. Электролиты бывают сильными и слабыми. Количественно диссоциация характеризуется степенью электролитической диссоциации (α).
4. Степень электролитической диссоциации зависит от природы электролита, его концентрации в растворе и температуры.

Ключевые понятия. Электролиты • Неэлектролиты • Электролитическая диссоциация • Гидратированные ионы • Основания • Кислоты • Соли • Степень электролитической диссоциации • Сильные и слабые электролиты • Константа диссоциации

Вопросы и задания

- ◇ 1. Сравните по составу и свойствам нитрат-ион (NO_3^-) и атом водорода. Ответ поясните примерами.
- ◇ 2. Из перечня веществ выберите те, которые являются электролитами: серная кислота, глюкоза, гидроксид цезия, хлорная кислота, ацетат натрия, нитрат бария. Составьте уравнения электролитической диссоциации электролитов.
- ◇ 3. Подберите по три примера электролитов, при диссоциации которых в водном растворе образуются ионы: а) SO_4^{2-} ; б) H_3O^+ ; в) OH^- . Составьте уравнения электролитической диссоциации электролитов.
- ◆ 4. Почему с повышением концентрации электролита степень его диссоциации понижается?
- ❖ 5. Напишите уравнения ступенчатой диссоциации электролитов: а) ортофосфорной кислоты; б) угольной кислоты.
- ❖ 6. Вычислите молярную концентрацию ионов: а) в 2М растворе азотной кислоты; б) в 0,1М растворе карбоната натрия; в) в 0,5М растворе сульфата алюминия, считая, что степень диссоциации данных электролитов равна 1.

§ 17. Реакции в растворах электролитов

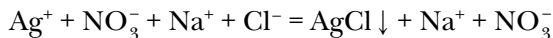
Проведем несколько опытов и будем наблюдать признаки реакций, которые идут при смешивании растворов электролитов.

- ☞ 1. В пробирку налейте 0,5 мл раствора сульфата меди(II) и добавьте 4–5 капель раствора нитрата бария. Что наблюдаете? Какое вещество выпадает в осадок?
2. В пробирку налейте 0,5 мл раствора сульфата меди(II) и добавьте 4–5 капель раствора гидроксида натрия. Что наблюдаете? Какое вещество выпадает в осадок?

Ионные уравнения. Формы связывания ионов

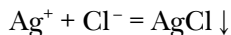
Рассмотрим реакцию, которая происходит, если смешать растворы хлорида натрия NaCl и нитрата серебра AgNO_3 . Мы наблюдаем появление белого осадка. Соли — хлорид натрия и нитрат серебра — являются сильными электролитами.

В растворе хлорида натрия находятся гидратированные ионы Na^+ и Cl^- , а в растворе нитрата серебра — гидратированные ионы Ag^+ и NO_3^- . При смешивании этих растворов образуется малорастворимое соединение хлорид серебра AgCl , в связи с чем концентрация ионов Ag^+ и Cl^- значительно снижается, так что их наличием в растворе можно пренебречь. Связывание ионов Ag^+ и Cl^- выражается уравнением:



Такое уравнение называется *полным ионным уравнением*.

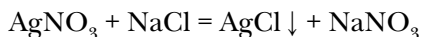
Так как ионы Na^+ и NO_3^- не принимали участия в реакции и остались в растворе, мы можем не записывать их в ионном уравнении реакции, оставив:



Такая форма записи называется *сокращённым ионным уравнением*.

Поскольку реакции в растворах электролитов происходят с участием ионов, более строго сущность таких реакций отражают сокращённые ионные уравнения. Формулы слабых электролитов и нерастворимых в воде веществ в ионных уравнениях принято записывать в недиссоциированной форме.

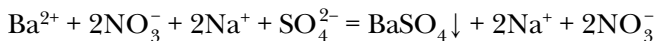
Напомним, что уравнения без учёта диссоциации являются *молекулярными*. В нашем примере это уравнение выглядит так:



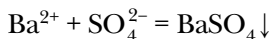
Существуют следующие **формы связывания ионов**.

1. *Образование осадков*. При смешивании растворов нитрата бария и сульфата натрия образуется осадок сульфата бария.

Полное ионное уравнение:



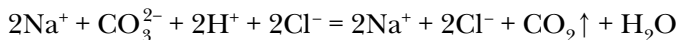
Сокращённое ионное уравнение:



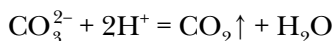
Сущность этой реакции заключается в образовании нерастворимого сульфата бария.

2. Выделение газов (CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 и др.). При взаимодействии растворов карбоната натрия и хлороводородной кислоты выделяется газ.

Полное ионное уравнение:



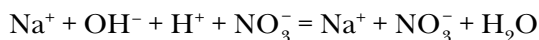
Сокращённое ионное уравнение:



Реакция сводится к образованию оксида углерода (IV) и воды.

3. Образование слабых электролитов (воды, уксусной кислоты и др.). При взаимодействии растворов кислот и щелочей в эквимольных количествах реакция среды становится нейтральной. Это легко обнаружить с помощью индикаторов.

Полное ионное уравнение:

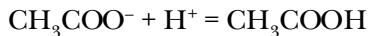


Сокращённое ионное уравнение:



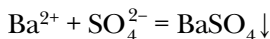
Реакция сводится к образованию слабого электролита — воды.

Образование слабого электролита — уксусной кислоты — происходит при смешивании растворов ацетата натрия (соли уксусной кислоты) и хлороводородной кислоты. Сокращённое ионное уравнение в этом случае будет иметь вид:

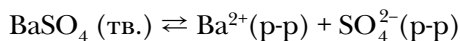


Произведение растворимости

Над осадком малорастворимого электролита устанавливается динамическое равновесие. Например, при взаимодействии растворимой соли бария и растворимого сульфата выпадает осадок сульфата бария:



Сульфат бария является малорастворимым соединением, его растворимость составляет 0,000 22 г на 100 г воды при 18 °С. Над осадком сульфата бария устанавливается равновесие:



Количественно равновесие можно охарактеризовать с помощью константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}$$

Концентрация кристаллического (твёрдого) вещества в растворе есть величина постоянная. Преобразуем это уравнение:

$$K[\text{BaSO}_4] = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{ПР}$$

Постоянная величина, равная произведению равновесных концентраций ионов малорастворимого электролита, называется **произведением растворимости (ПР)**.

Произведение растворимости – важнейшая величина, характеризующая малорастворимый электролит. Она зависит от температуры и от природы электролита.

Значения произведения растворимости некоторых электролитов приведены в Приложении 9.

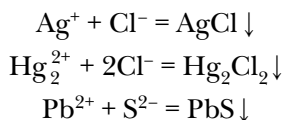
Качественные реакции



Очень часто перед химиком стоит задача определить, присутствует ли тот или иной ион в растворе. Для этого подбирают соответствующий реагент, чтобы с помощью конкретных реакций по их характерным признакам определить наличие того или иного иона. Такие реакции называют *качественными*.

Изучению подобных реакций посвящён целый раздел химии, который называется *качественным анализом*.

В качественном химическом анализе для обнаружения ионов используются качественные реакции, сопровождающиеся видимым эффектом: выпадением или растворением осадка, образованием или изменением окраски, выделением газов и т. д. Например, хлорид-ионы образуют белые кристаллические осадки с растворами, в которых присутствуют катионы: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , и эти реакции являются качественными при обнаружении указанных ионов. Приведём их сокращённые уравнения:



Наиболее известные и широко используемые качественные реакции приведены в Приложении 3.

Основные выводы

1. Реакции в растворах электролитов происходят с участием гидратированных ионов. Сущность этих процессов отражают ионные уравнения.
2. Реакции в растворах электролитов происходят в направлении связывания ионов.

3. Связывание ионов может осуществляться в следующих формах: образование осадка, выделение газа, образование слабых электролитов или неэлектролитов.

Ключевые понятия. Реакции в растворах электролитов • Ионные уравнения
• Произведение растворимости • Качественные реакции

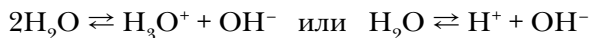
Вопросы и задания

- ◇ 1. Какие из указанных ниже реакций не могут быть осуществлены?
- а) серная кислота и сульфид натрия
 - б) серная кислота и хлорид бария
 - в) серная кислота и гидроксид калия
 - г) сульфат натрия и нитрат калия
 - д) оксид железа (III) и серная кислота
 - е) гидроксид алюминия и соляная кислота
 - ж) фосфат магния и сульфид свинца (II)
- Составьте полные и сокращённые ионные уравнения.
- ◇ 2. К данным сокращённым ионным уравнениям запишите соответствующие уравнения в молекулярной форме:
- а) $3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$
 - б) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
 - в) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$
 - г) $2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- ❖ 3. Даны растворы: хлорида бария, сульфата меди (II), гидроксида натрия. Напишите уравнения возможных реакций между данными веществами, составьте полные и сокращённые ионные уравнения.
- ❖ 4. В трёх пронумерованных склянках без этикеток находятся растворы ацетата натрия, сульфата натрия и карбоната натрия. Как химическим путём идентифицировать вещества? Напишите уравнения реакций, составьте сокращённые ионные уравнения.
- ❖ 5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения веществ:
- а) барий → гидроксид бария → нитрат бария → сульфат бария;
 - б) уголь → углекислый газ → карбонат натрия → карбонат бария → углекислый газ;
 - в) фосфор → оксид фосфора (V) → фосфат натрия → фосфат кальция;
 - г) кальций → гидроксид кальция → хлорид кальция → карбонат кальция → нитрат кальция → фосфат кальция;
 - д) калий → гидроксид калия → хлорид калия → нитрат калия → сульфат калия → нитрат калия.
- Составьте полные и сокращённые ионные уравнения реакций между растворами электролитов.

§ 18. Ионное произведение воды. Водородный показатель (pH)



Вода является слабым электролитом и способна диссоциировать на ионы. Реакция диссоциации (ионизации) воды сопровождается переносом протона от одной молекулы к другой:



Такие процессы называют процессами *самоионизации* или *автопротолиза*.

Автопротолиз воды количественно характеризуется константой равновесия, величина которой была определена экспериментально и составляет $1,8 \cdot 10^{-16}$ при 25°C :

$$K_{\text{в}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

В приведённом выше выражении знаменатель $[\text{H}_2\text{O}]$ представляет собой концентрацию недиссоциированных молекул воды. Если пренебречь незначительной долей молекул, распавшихся на ионы, концентрацию недиссоциированных молекул воды можно принять равной общей концентрации воды, которая составляет 55,56 моль/л.

Поясним, как было получено это значение. Масса 1 л воды составляет 1000 г, вычислим количество вещества воды:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль}$$

Таким образом, в 1 л воды содержится примерно 55,56 моль молекул воды, не распавшихся на ионы. Пользуясь этим значением, можно определить величину произведения $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$, так называемое **ионное произведение воды** (при 25°C), или **константу автопротолиза** $K_{\text{в}}$:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{в}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 \approx 1 \cdot 10^{-14} \text{ (при } 25^\circ\text{C)},$$

где $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ — равновесные концентрации ионов H^+ и OH^- .

Постоянное значение ионного произведения воды означает, что в любом водном растворе (нейтральном, кислом или щелочном) имеются оба вида ионов: H^+ и OH^- . При автопротолизе 1 моль воды образуется 1 моль катионов H^+ и 1 моль анионов OH^- , поэтому концентрации катионов H^+ и анионов OH^- равны:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Константу автопротолиза для удобства представляют в виде показателя константы автопротолиза воды, который является её отрицательным логарифмом:

$$\text{p}K_{\text{в}} = -\lg K_{\text{в}} = -\lg 10^{-14} = 14$$

Концентрацию водородных и гидроксильных ионов датский биохимик С.П. Сёренсен в 1909 г. предложил обозначать в виде водородного рН и гидроксильного рОН показателей. Водородный (рН) и гидроксильный (рОН) показатели — это отрицательные логарифмы концентрации водородных и гидроксильных ионов:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

$$\text{p}K_{\text{в}} = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Сумма водородного и гидроксильного показателей постоянна и равна $\text{p}K_{\text{в}}$ — отрицательному логарифму константы автопротолиза.

Значения водородного и гидроксильного показателей легли в основу **шкалы кислотности и основности**, или **шкалы рН**:


Среда нейтральная															
$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$							$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$								
Среда	Кислая			Слабокислая			Слабощелочная				Щелочная				
рН	0	1	2	3	4		5	6	7	8	9	10	11	12	13

Возрастание щёлочности

Возрастание кислотности

В воде или в нейтральном растворе $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л.

Таким образом, рН нейтрального раствора при 25 °С равен 7.

 Ионное произведение воды $K_{\text{в}}$ зависит от температуры. С увеличением температуры значение $K_{\text{в}}$ заметно увеличивается, при снижении температуры — уменьшается. Так, при 0 °С значение $K_{\text{в}}$ составляет $0,114 \cdot 10^{-14}$, при 50 °С — $5,47 \cdot 10^{-14}$.

Найдём концентрацию ионов $[\text{H}^+]$ и рН водных растворов при этих значениях температуры:

а) $[\text{H}^+]$ и рН водных растворов при 0 °С:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{0,114 \cdot 10^{-14}} = 3,38 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = 8 - \lg 3,38 = 7,47$$

б) $[\text{H}^+]$ и рН водных растворов при 50 °С:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{5,47 \cdot 10^{-14}} = 2,34 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = 7 - \lg 2,34 = 6,53$$

Таблица 15. Водородный показатель некоторых систем

Система	Значение pH
Дождевая вода	5,5–6,0
Морская вода	8,0±0,5
Торфяная вода	4,5±1,0
Сок яблочный	3,5±1,0
Сок лимонный	2,5±0,5
Кровь человека	7,35±0,08
Молоко	6,6–6,9
Слюна	6,35–6,85
Желудочный сок	1,0–2,0
Моча	4,8–8,0

кислотный центр основной центр

↓ ↓

$\text{H}-\text{SO}_3-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\ddot{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$

метилоранжевый


115

той или иной реакции часто зависит от pH среды. Для поддержания определённого значения pH в реакционной системе применяют **буферные растворы**, которые позволяют сохранять практически постоянное значение pH при разбавлении или при добавлении в раствор небольших количеств кислоты или щёлочи.

В качестве кислотно-основных буферных систем используют смеси слабой кислоты и её соли, слабого основания и его соли. Существуют и другие буферные системы более сложного состава. Состав и способ приготовления наиболее распространённых в лабораторной практике буферных систем приводятся в таблице 16. В организме определённое значение pH крови поддерживает так называемая гидркарбонатная буферная система ($\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$).

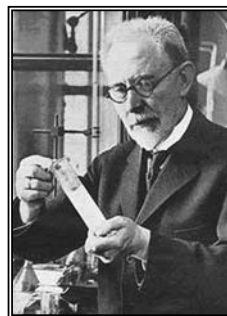
Таблица 16. Некоторые буферные системы

Буферная смесь	Состав смеси	pH	Способ приготовления
Аммиачная	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$	9,3	Смешать равные объёмы 0,1М растворов $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl
Ацетатная	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	4,7	Смешать равные объёмы 0,1М растворов CH_3COOH и CH_3COONa
Формиатная	$\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$	3,7	2,8 г формиата натрия растворить в 100 мл 98%-й муравьиной кислоты

 **Сёрен Педэр Лауриц Сёренсен** — датский биохимик, основатель современной pH-метрии.

С 1901 по 1938 г. Сёренсен руководил химико-физиологической лабораторией в Копенгагене, созданной при пивоваренном заводе и совершенствовавшей технологию производства пива. В этой лаборатории учёный выполнил ряд исследований по синтезу аминокислот и по изучению свойств протеинов и ферментов (ферментов).

Исследуя реакции ферментации, Сёренсен разработал стандартные методы определения концентрации ионов водорода электрометрическим и колориметрическим способами. Им были предложены стандартные буферные растворы для калибровки pH-метров и химические индикаторы pH, исследовано влияние pH среды на активность ферментов. Сёренсен впервые использовал водородный показатель раствора pH, где p — начальная буква слов *potenz* (нем.) и *puissance* (фр.), которые в переводе на русский означают «показатель». В дальнейшем был введён символ pH.



Сёрен Педэр
Лауриц Сёренсен
(1868–1939)

Основные выводы

1. Вода, являясь слабым электролитом, способна диссоциировать на ионы H^+ и OH^- .
2. Произведение равновесных молярных концентраций $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ при данной температуре есть величина постоянная — ионное произведение воды, $K_{\text{в}} = 10^{-14}$ при 25°C .
3. В нейтральной среде концентрации ионов H^+ и OH^- равны. При 25°C эта величина составляет 10^{-7} моль/л.
4. Концентрацию ионов H^+ часто выражают с помощью водородного показателя рН. Водородный показатель — отрицательный логарифм концентрации ионов H^+ : $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$; в кислой среде $\text{pH} < 7$, в щелочной среде $\text{pH} > 7$.

Ключевые понятия. Автопротолиз воды • Ионное произведение воды • Шкала кислотности и основности • Водородный показатель • Кислотно-основные индикаторы • Буферные растворы

Вопросы и задания

- ◇ 1. Вычислите рН растворов: 1М раствора азотной кислоты; 0,1М раствора соляной кислоты; 0,01М раствора гидроксида калия.
- ◇ 2. Вычислите рН и рОН растворов: 0,5М раствора соляной кислоты; 2М раствора гидроксида натрия.
- ❖ 3. Что такое буферные растворы? Объясните, почему при добавлении небольшого количества кислоты или щёлочи рН буферных растворов не изменяется.

§ 19. Гидролиз неорганических и органических соединений

Гидролизу подвергаются как неорганические (соли, карбиды, нитриды, фосфиды, гидриды металлов, галогениды неметаллов), так и органические (алкилгалогениды, сложные эфиры, амиды, нитрилы, галогенангидриды, углеводы, белки, жиры, нуклеиновые кислоты) соединения.

Гидролиз может быть обратимым и необратимым.

|| **Гидролиз** (от греч. *hydro* — «вода» и *lysis* — «разложение», «распад») — реакция обменного разложения вещества водой.

Гидролиз неорганических соединений

Гидролиз солей. Убедимся в существовании гидролиза солей на опыте.

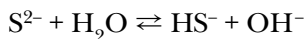
В трёх склянках без этикеток находятся растворы: карбоната натрия Na_2CO_3 , соляной кислоты HCl и гидроксида натрия NaOH . Определим, какой из растворов в каждой склянке. Можно ли для этого воспользоваться индикатором? Приготовим пробы и добавим в каждый из растворов несколько капель фенолфталеина.

В одном из растворов фенолфталеин остаётся бесцветным, а в двух других меняет окраску на малиновую. Понятно, что фенолфталеин приобретает такую окраску в растворе гидроксида натрия, но какой ещё раствор будет также содержать щёлочь? Это явно не раствор соляной кислоты, значит, это раствор карбоната натрия. Но тогда почему в растворе карбоната натрия появляются ионы OH^- , обеспечивающие щелочную среду?

Оказывается, водные растворы солей могут иметь различные значения pH : $\text{pH} < 7$ (среда кислая); $\text{pH} > 7$ (среда щелочная) и $\text{pH} = 7$ (среда нейтральная). Почему? Катионы или анионы соли, находящиеся в растворе в результате её диссоциации, взаимодействуют с молекулами воды, изменяя концентрацию H^+ или OH^- . В результате такого взаимодействия образуется слабый электролит и избыток свободных катионов водорода или гидроксильных ионов.

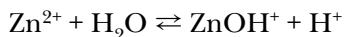
Вспомним, что в нейтральном растворе концентрации H^+ и OH^- одинаковы: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л. Появление других ионов может вызывать смещение равновесия диссоциации воды.

Например, при растворении в воде сульфидов реакция среды становится *щелочной*. В этом можно убедиться, добавив фенолфталеин в исследуемый раствор — он становится малиновым. Запишем сокращённое ионное уравнение:



Из уравнения видно, что в растворе остаётся избыток гидроксид-анионов OH^- , значит, среда щелочная ($\text{pH} > 7$).

Другой пример: при растворении в воде солей цинка индикатор указывает на *кислую* среду. Составим сокращённое ионное уравнение:



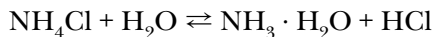
Таким образом, в растворе остаётся избыток катионов водорода H^+ , в этом случае среда кислая ($\text{pH} < 7$).

Гидролиз солей — обменная реакция ионов солей с молекулами воды, в результате которой происходит смещение равновесия диссоциации воды с образованием слабого электролита.

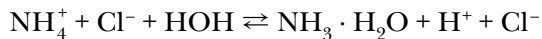
Рассмотрим, как происходит гидролиз солей разных типов. Запишем молекулярные, полные и сокращённые ионные уравнения гидролиза солей и определим реакцию среды.

1. Соли слабого основания и сильной кислоты. Примером такой соли является хлорид аммония. NH_4Cl — соль слабого основания $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и сильной кислоты HCl .

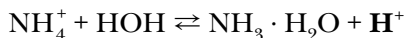
Молекулярное уравнение гидролиза этой соли:



Полное ионное уравнение имеет вид:



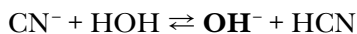
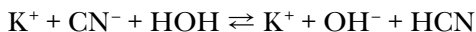
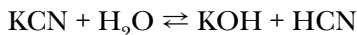
Сокращённое ионное уравнение:



Гидролиз этой соли идёт по катиону, избыток ионов H^+ указывает на то, что среда кислая ($\text{pH} < 7$).

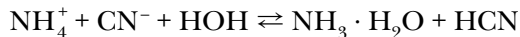
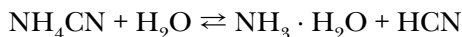
2. Соли сильного основания и слабой кислоты. Примером такой соли является цианид калия. KCN — соль сильного основания KOH и слабой кислоты HCN .

Запишем молекулярное, полное и сокращённое ионные уравнения:



Гидролиз KCN идёт по аниону, избыток ионов OH^- указывает на то, что среда щелочная ($\text{pH} > 7$).

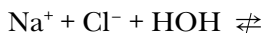
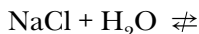
3. Соли слабого основания и слабой кислоты, например цианид аммония. NH_4CN — соль слабого основания $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и слабой кислоты HCN :



Гидролиз идёт и по катиону, и по аниону. Реакция среды зависит от соотношения констант диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и HCN .

4. Соли сильного основания и сильной кислоты. Примером может служить хлорид натрия. NaCl — соль сильного основания NaOH и сильной кислоты HCl .

Связывания ионов не происходит, поскольку и NaOH , и HCl — сильные электролиты и полностью диссоциируют на ионы, поэтому и не образуется слабый электролит:



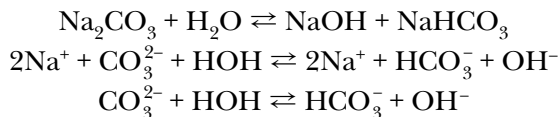
Гидролиз не происходит, среда нейтральная ($\text{pH} = 7$).



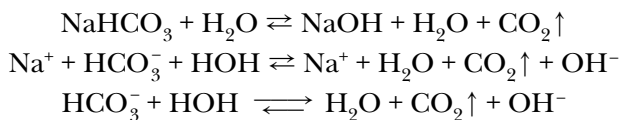
При наличии в растворе многозарядных ионов гидролиз идёт *ступенчато*. При обычных условиях он протекает в достаточной мере только по первой ступени, а по второй, третьей ступени — в очень незначительной мере.

Например, ступенчато осуществляется гидролиз карбоната натрия Na_2CO_3 .

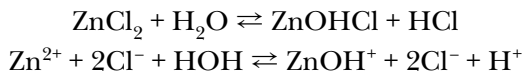
Первая ступень (преимущественный процесс):



Вторая ступень (происходит в незначительной мере):



Другой пример: гидролиз хлорида цинка ZnCl_2 — соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой. Гидролиз идёт по катиону в основном по первой ступени:

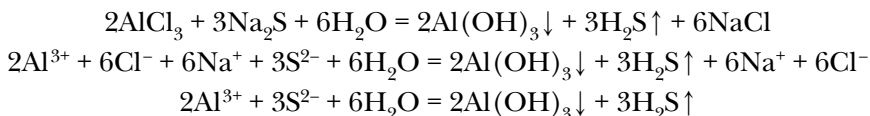


Взаимное усиление гидролиза

Усилить гидролиз может разбавление раствора, нагревание, введение в систему одноимённых ионов.

При появлении в растворе катионов с зарядами +2 и +3 и анионов с зарядами -2 и -3 может наступать взаимное усиление гидролиза, в результате чего образуются соответствующие основания и кислоты, а гидролиз идёт необратимо, одновременно и по катиону, и по аниону.

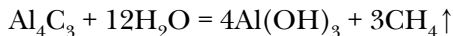
Например, при смешивании растворов хлорида алюминия AlCl_3 и сульфида натрия Na_2S не образуется сульфид алюминия Al_2S_3 , как можно было бы ожидать. Происходит взаимное усиление гидролиза, в результате которого образуется гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ и выделяется сероводород $\text{H}_2\text{S} \uparrow$. Это показано в уравнениях реакций:



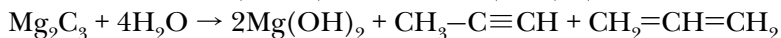
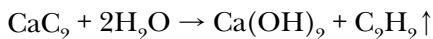
Именно вследствие взаимного усиления гидролиза нельзя получить в растворе такие соли, как карбонат алюминия, карбонат железа (III), сульфид хрома (III) и др. (см. таблицу растворимости).

Гидролиз карбидов. Некоторые карбиды (Fe_3C , CaCl_2 и др.) гидролизуются в растворе не подвергаются. В тех случаях, когда этот процесс идёт, гидро-

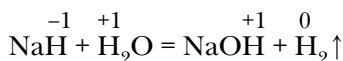
лиз происходит необратимо с образованием углеводородов. Так, в результате гидролиза карбида бериллия Be_2C и карбида алюминия Al_4C_3 образуется метан:



А при гидролизе остальных карбидов — углеводороды более сложного строения. При гидролизе карбида кальция получается ацетилен, а карбида магния — пропин и пропадиен (аллен):

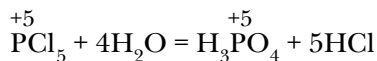


Гидролиз гидридов. В результате гидролиза гидридов щелочных и щёлочноземельных металлов образуется водород и соответствующее основание:



При этом происходит изменение степеней окисления.

Гидролиз галогенидов неметаллов. При гидролизе галогенидов неметаллов образуется смесь кислот: галогеноводородной и кислородсодержащей кислоты, в составе которой неметалл находится в той же степени окисления, которая была у него в галогениде:



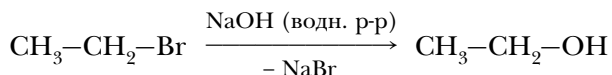
Гидролиз органических соединений

Среди органических веществ гидролизу чаще всего подвергаются те вещества, молекулы которых имеют химические связи: C—Hal , C—O , C—N , C—S . Поляризация этих связей усиливается в присутствии кислот и щелочей.

Различают гидролиз низкомолекулярных и высокомолекулярных органических соединений.

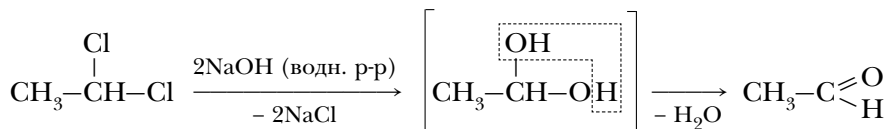


Гидролиз моно-, ди- и тригалогеноалканов. При взаимодействии алкилгалогенидов с водой или водными растворами щелочей (реакция нуклеофильного замещения, S_N) образуются спирты. Легче всего гидролизу подвергаются третичные галогенопроизводные углеводородов, труднее — первичные.

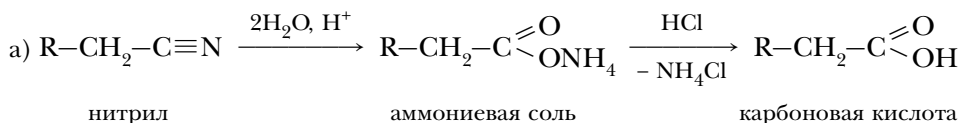


Это один из распространённых лабораторных методов получения спиртов.

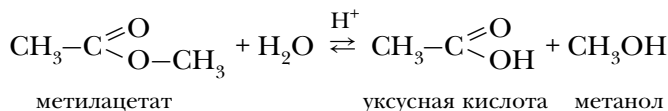
Если атомы галогенов находятся при одном и том же углеродном атоме, первоначально образующийся диол (или триол) неустойчив. Реакция сопровождается отщеплением воды с получением карбонильных соединений — альдегидов или кетонов (или в случае триолов — карбоновых кислот).



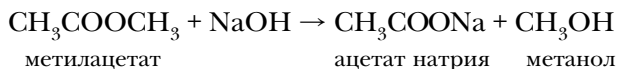
Гидролиз функциональных производных карбоновых кислот. Общим свойством всех функциональных производных карбоновых кислот (галогенангидридов, ангидридов, нитрилов, амидов, сложных эфиров) является то, что они могут быть получены из карбоновой кислоты и вновь в неё превращены при гидролизе. Гидролиз функциональных производных карбоновых кислот приводит к получению соответствующих карбоновых кислот. Приведём схему этого процесса:



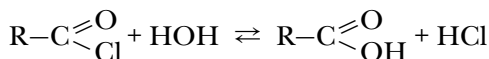
б) расщепление сложных эфиров под действием воды называется гидролизом, или омылением. Реакция кислотного гидролиза сложных эфиров обратима:



Реакция щелочного гидролиза необратима и протекает с образованием соли карбоновой кислоты и спирта:



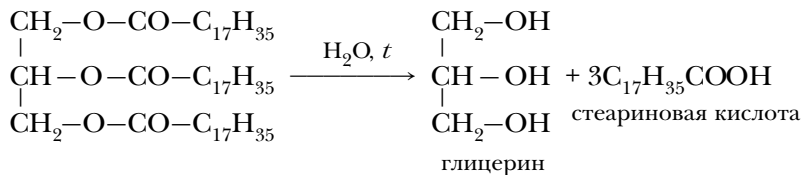
Гидролиз галогенангидридов карбоновых кислот $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{//} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ идёт легче, чем алкилхлоридов ($\text{R}'-\text{Cl}$), так как связь $\text{C} \rightarrow \text{Cl}$ в первом случае более поляризована:



Гидролиз жиров. Вспомним из курса органической химии, что жиры представляют собой *сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот* (поэтому эти кислоты называют жирными).

В 1811 г. французский учёный Мишель Шеврель показал, что при гидролизе жиров как животного, так и растительного происхождения образуются глицерин и карбоновые кислоты. Так были открыты восемь неизвест-

ных ранее карбоновых кислот: стеариновая, олеиновая, масляная, капроновая и др. Запишем уравнение гидролиза жира:



В технике гидролиз жиров используют для получения глицерина, мыла (рис. 31), высших карбоновых кислот.

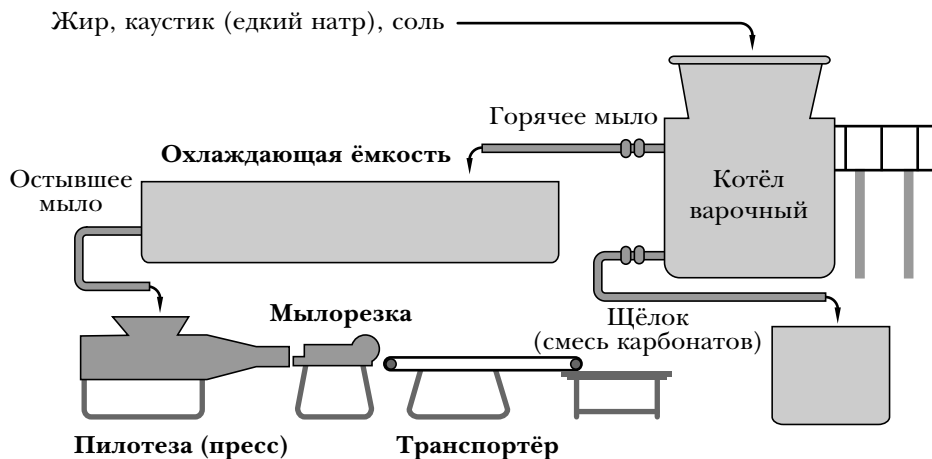


Рис. 31. Схема производства хозяйственного мыла

Гидролиз биополимеров

Гидролиз белков. При изучении строения белков широкое распространение получил гидролиз. Расщепление этих биополимеров под действием растворов кислот стало методом исследования их состава.

Гидролиз белков бывает *полный* и *ферментативный*. При полном гидролизе белков образуется смесь α -аминокислот, что позволяет сделать заключение о составе белков.

Ферментативный гидролиз белков идёт с участием ферментов, расщепляющих строго определённые химические связи. Результаты ферментативного гидролиза позволяют установить *строение* белка.

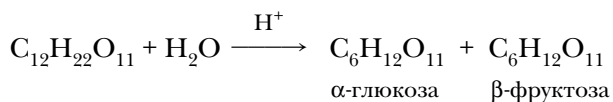
Так, ферменты *пептидазы* разрушают пептидные связи у концов полипептидной цепи (экзопептидазы) и атакуют удалённые от концов пептидной цепи группы (эндопептидазы).

Фермент *пепсин* разрушает пептидную связь аминного остатка фенилаланина или тирозина со стороны аминогруппы, а *химотрипсин* разрывает их пептидные связи со стороны карбоксильной группы.

С участием *трипсина* осуществляется гидролиз пептидной связи лизина и аргинина с карбоксильного конца.

Гидролиз углеводов. По отношению к гидролизу углеводы классифицируются на *моно-, ди-, олиго- и полисахариды*. Ди-, олиго- и полисахариды гидролизуются до моносахаридов, а моносахариды гидролизу не подвергаются.

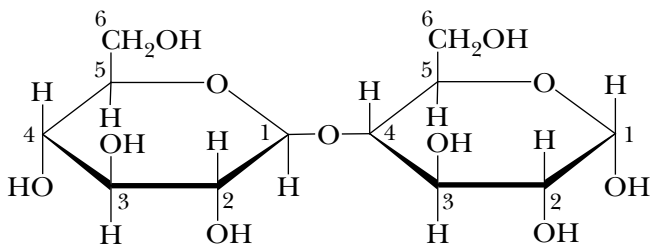
1. Гидролиз дисахаридов. Сахароза гидролизуется водным раствором серной кислоты до глюкозы и фруктозы. Эта смесь называется *инвертным сахаром*, или «искусственным мёдом». С помощью гидролиза была установлена и структура молекулы сахарозы, которая образована α -глюкозой и β -фруктозой:



2. Гидролиз полисахаридов. Впервые гидролиз полисахарида крахмала (одного из основных продуктов нашего питания) осуществил в 1811 г. русский химик К.С. Кирхгоф. Он провёл эту реакцию под действием серной кислоты. Гидролиз крахмала может быть полным (с образованием молекул α -глюкозы) и частичным (с образованием промежуточных продуктов — *декстринов*), который наблюдается при варке картофеля и различных круп. В процессе хлебопечения сладковатый вкус хлебной корочки обусловлен превращением крахмала в декстрины.

Декстрины имеют меньшую молекулярную массу, чем крахмал, и при дальнейшем гидролизе образуют дисахарид *мальтозу*, молекула которой состоит из двух остатков α -глюкозы.

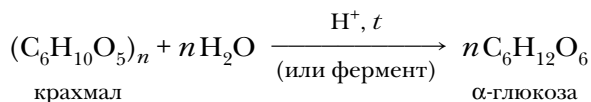
Мальтоза может быть получена также при ферментативном (с участием фермента *диастазы*) и кислотном гидролизе крахмала:



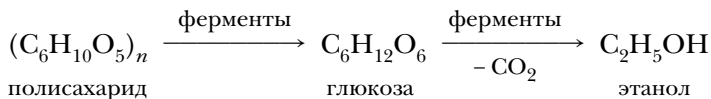
мальтоза

Частично гидролизированный крахмал в форме декстринов далее в организме гидролизруется под действием фермента амилазы до α -глюкозы, которая расходуется в качестве питательного вещества и используется при синтезе *гликогена* — животного крахмала. Гликоген хорошо растворяется в горячей воде. По строению он сходен с амилопектином, но имеет большую молекулярную массу и значительно более разветвлённую структуру. Гликоген запасается в печени и служит дополнительным «поставщиком» глюкозы по мере её расходования в клетках организма.

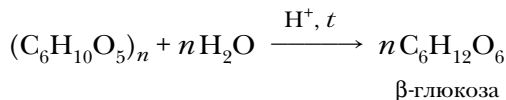
Полный гидролиз крахмала завершается расщеплением его макромолекул до остатков α -глюкозы:



3. Ферментативный гидролиз сахаров. Гидролиз сахаров под действием ферментов дрожжей известен очень давно. Сахар извлекали из сахарной патоки, содержащейся в сахарном тростнике, либо из крахмала зерновых культур. Например, при брожении виноградного сока образуется виноградное вино с содержанием этанола от 8 до 12 %. При использовании в качестве исходного материала крахмала, кроме этанола, в незначительных количествах получалась смесь первичных спиртов: изопентилового, пропилового, изобутилового. Эта смесь называется *сивушное масло*. Рассмотрим схему гидролиза сахаров при участии ферментов.



4. Гидролиз целлюлозы. Целлюлоза, или клетчатка (от лат. *cellula* — «клетка»), в отличие от крахмала, не усваивается человеком, поскольку не подвергается ферментативному гидролизу с расщеплением β -гликозидных связей. Она гидролизруется при длительном кипячении в водных растворах сильных кислот с расщеплением её макромолекул до β -глюкозы.



Кислотный гидролиз целлюлозы называют *осахариванием*. Образующаяся глюкоза является сырьём для сбраживания при производстве этилового спирта; на этом сырье выращивают микроорганизмы для производства антибиотиков.

Основные выводы

1. Соли слабых оснований или слабых кислот в водном растворе подвергаются гидролизу. Гидролиз соли — обменная реакция соли с водой, в ходе которой смещается равновесие диссоциации воды.
2. Вследствие гидролиза растворы солей слабых оснований или слабых кислот имеют кислую или щелочную реакцию.
3. Гидролизу подвергается ряд неорганических веществ: некоторые карбиды, гидриды, фосфиды, галогениды неметаллов.
4. Гидролиз характерен для низкомолекулярных (галогенопроизводных углеводов, сложных эфиров, амидов и др.) и высокомолекулярных (белков, жиров, углеводов) органических соединений.

Ключевые понятия. Гидролиз • Гидролиз солей • Взаимное усиление гидролиза • Гидролиз органических соединений

Вопросы и задания

- ◇ 1. Какие факторы усиливают гидролиз солей: нагревание, разбавление раствора соли водой, добавление соли к раствору, повышение давления?
- ❖ 2. Приведите по два примера веществ, гидролиз которых в водных растворах соответствует следующим сокращённым ионным уравнениям:
 - а) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$
 - б) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
 - в) $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$
 - г) $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$
 - д) $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$
- ❖ 3. Почему сульфид алюминия невозможно получить взаимодействием растворов, содержащих соответственно катион алюминия и сульфид-анион? Напишите ионное уравнение реакции, которая происходит при взаимодействии данных растворов. Как можно получить сульфид алюминия?
- ❖ 4. Из данного перечня солей выберите соли, подвергающиеся в водных растворах гидролизу: нитрат свинца (II), хлорид бария, фосфат калия, сульфат цинка. Определите реакцию среды водного раствора.
- ❖ 5. Что будет происходить при взаимодействии растворов, содержащих карбонат калия и хлорид алюминия? Составьте соответствующие уравнения реакции.
- ❖ 6. Приведите примеры пяти органических веществ (из разных классов), которые подвергаются гидролизу. Составьте уравнения реакций их гидролиза и укажите, к какому классу относятся продукты реакции.
- ◆ 7. Какую массу триолеата глицерина необходимо подвергнуть гидролизу для получения 42,3 г олеиновой кислоты?
- ◆ 8. Какую массу глицерина можно получить из природного жира массой 17,8 кг, содержащего 97% тристеарата глицерина?
- ✕ 9. *Лауреаты Нобелевской премии по химии. С. Аррениус.*

§ 20. Окислительно-восстановительные реакции. Методы электронного и электронно-ионного баланса

Огромное количество из множества реакций составляют окислительно-восстановительные.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) — реакции, в ходе которых изменяются степени окисления атомов элементов.

Степени окисления

Исходным понятием при изучении ОВР является понятие степени окисления.

Степень окисления — заряд атома элемента в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит из ионов.

Таким образом, при вычислении степени окисления мы допускаем, что все ковалентные полярные связи в соединении — ионные.

Следует подчеркнуть, что степень окисления — *формальная характеристика атома* элемента в химическом соединении, используемая при составлении уравнений ОВР.

При определении степени окисления руководствуются следующими **положениями**:

- степень окисления атома элемента в простом веществе равна нулю (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , Mg , Al и др.);

- степень окисления элемента в форме одноатомного иона в веществе, имеющем ионное строение, равна заряду данного иона (например, в NaF у натрия +1 (ион Na^+), фтора –1 (ион F^-));

- в ковалентном соединении электронные пары химической связи полностью относят к более электроотрицательному элементу и степенями окисления считают образующиеся при этом заряды (например, в сульфиде фосфора(V) — P_2S_5);

- алгебраическая сумма степеней окисления атомов всех элементов в нейтральной молекуле равна нулю, а в сложном ионе — заряду иона;

- максимальная положительная степень окисления атома элемента, как правило, равна номеру группы (за исключением фтора и кислорода, эле-

ментов IV-группы и большинства элементов VIII-группы). Например, сера – элемент VIA-группы, в атоме серы – 6 валентных электронов ($3s^2 3p^4$), максимальная положительная степень окисления серы равна +6;

- минимальная отрицательная степень окисления атомов элементов-металлов вычисляется по формуле: $N - 8$, где N – номер группы. Таким образом вычисляется число электронов, недостающих до устойчивой восьми-электронной конфигурации на внешнем энергетическом уровне. Например, азот – элемент VA-группы, следовательно, его минимальная степень окисления: $5 - 8 = -3$. Бром – элемент VIIA-группы, его минимальная степень окисления: $7 - 8 = -1$.

Постоянные степени окисления в соединениях проявляют:

- все щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs), почти всегда Ag +1;
- все элементы II-группы, кроме ртути, +2;
- алюминий Al +3;
- фтор F –1;
- кислород O –2 (за исключением фторидов кислорода, в которых его степень окисления положительна ($\overset{+2}{\text{O}}\text{F}_2$ и $\text{O}_2\overset{+1}{\text{F}}_2$); пероксидов, в которых она равна –1 (H_2O_2 , Na_2O_2); супероксидов (KO_2)).

Водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления +1, в соединениях с металлами –1.

Основные понятия теории ОВР

Для понимания сущности ОВР необходимо знать некоторые понятия. Напомним их.

Окислитель – вещество, содержащее атомы или ионы, принимающие электроны. **Восстановитель** – вещество, содержащее атомы или ионы, отдающие электроны. **Окисление** – процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом, при этом степень окисления элемента повышается. **Восстановление** – процесс приёма электронов атомом, молекулой или ионом, при этом степень окисления элемента понижается.

Процессы окисления и восстановления – это сопряжённые процессы: число отданных восстановителем электронов всегда равно числу электронов, принятых окислителем.

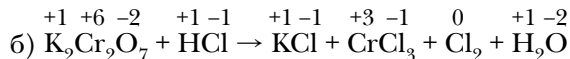
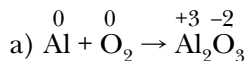
Методы составления уравнений ОВР

Метод электронного баланса. Этот метод основан на определении общего числа электронов, отданных восстановителем окислителю. Он позволяет на формальной основе установить стехиометрические коэффициенты в уравнениях практически любых ОВР.

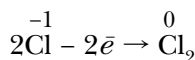
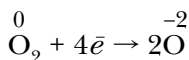
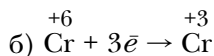
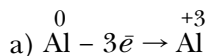
Рассмотрим алгоритм метода электронного баланса на примере состав-

ления реакции горения алюминия (а) и взаимодействия дихромата калия с концентрированной соляной кислотой (б).

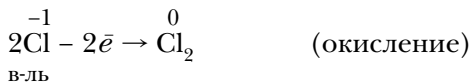
1. Запишем схемы реакций и определим СО всех элементов:



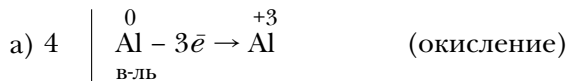
2. Составим схемы, отражающие процессы перехода электронов в обеих системах:

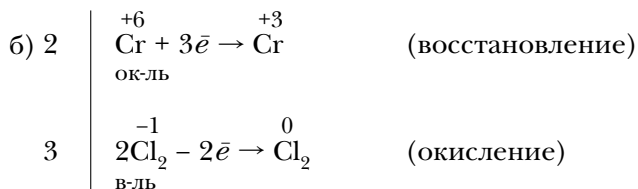


3. Определим, какой процесс является окислением, а какой — восстановлением; какой элемент является окислителем (ок-ль), а какой — восстановителем (в-ль):



4. Число отданных и принятых электронов должно быть равным. Найдём наименьшее общее кратное для числа отданных и принятых электронов:

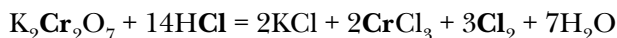




5. Перенесём коэффициенты в исходную схему (п. 1), преобразуя её в уравнение реакции:



Перед формулой HCl ещё не поставлен коэффициент, так как не все ионы Cl^- задействованы в этом окислительно-восстановительном процессе, часть из них участвует в образовании солей. В записи «б» требуется уравнивать количество атомов элементов, не участвующих в окислительно-восстановительном процессе (K, H, частично Cl). Теперь можно подвести окончательный итог. Уравнение «б» выглядит так:



Метод электронно-ионного баланса. Метод составления электронно-ионных уравнений (метод полуреакций) предусматривает раздельное составление ионных уравнений для процессов окисления и восстановления — *полуреакций* — с последующим их суммированием в общее ионное уравнение. Преимуществом этого метода является то, что рассматриваются *реально существующие* в растворах электролитов ионы и учитывается *влияние среды* на характер окислительно-восстановительного процесса.

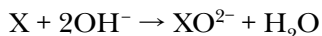
При составлении полуреакций принимают во внимание следующее.

1. Если в левой части схемы полуреакции суммарное число атомов кислорода меньше, чем в правой, то недостаток атомов кислорода восполняется:

а) *в кислой и нейтральной среде* — молекулами воды, при этом высвобождаются ионы водорода:

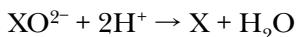


б) *в щелочной среде* — гидроксид-ионами; в результате образуется вода:

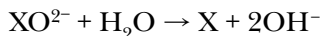


2. Если в левой части схемы полуреакции суммарное число атомов кислорода больше, чем в правой, то их избыток связывается:

а) *в кислой среде* — ионами водорода, в результате чего образуется вода:



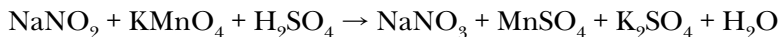
б) в щелочной и нейтральной среде – молекулами воды, в результате чего образуются гидроксид-ионы:



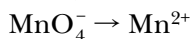
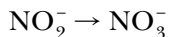
3. Заряды ионов нейтрализуются электронами.

Алгоритм использования этого метода рассмотрим на примере окисления нитрита натрия перманганатом калия в кислой среде.

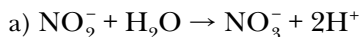
1. Запишем схему реакции:



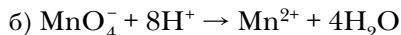
2. Определим ионы, участвующие в окислительно-восстановительном процессе:



3. Составим основу схемы полуреакций окисления и восстановления, уравнивая число атомов каждого из элементов в левой и правой частях схемы:

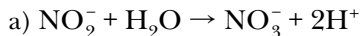


(в кислой среде восполняем недостаток атомов кислорода молекулами воды);

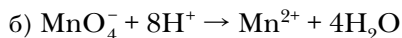
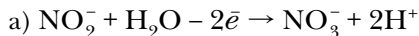


(в кислой среде связываем избыток атомов кислорода ионами водорода).

4. Нейтрализуем суммарный заряд ионов в левой и правой частях схемы, добавляя или отнимая определённое число электронов:



Суммарный заряд в левой части схемы -1 , в правой части схемы $+1$. Таким образом:



Суммарный заряд в левой части схемы $+7$, в правой части схемы $+2$. Таким образом:

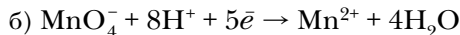
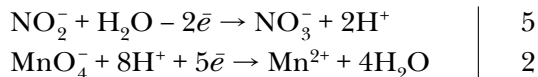
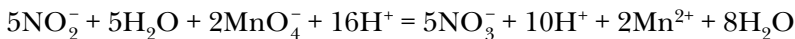


Схема «а» отражает процесс окисления: ион NO_2^- является восстановителем; схема «б» отражает процесс восстановления: ион MnO_4^- является окислителем.

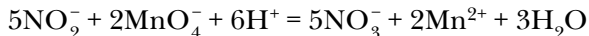
5. Чтобы количество электронов, отданных восстановителем, было равно количеству электронов, принятых окислителем, найдём коэффициенты. Для этого надо найти наименьшее общее кратное чисел, соответствующих количеству электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления. Затем, разделив его на количество электронов, участвующих в процессе восстановления, получим коэффициент для окислительного процесса. Аналогично разделим наименьшее общее кратное на количество электронов, участвующих в процессе окисления, и получим коэффициент для процесса восстановления:



6. Составим общее ионное уравнение, суммируя отдельно левые и правые части схем полуреакций, с учётом найденных коэффициентов:



После приведения подобных членов получим:



7. Составим молекулярное уравнение реакции с учётом найденных нами стехиометрических коэффициентов:

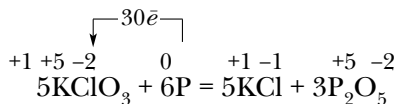


При составлении молекулярного уравнения реакции необходимо учесть и число ионов, не участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

Метод полуреакций позволяет составлять уравнения ОВР без использования понятия *степень окисления*. Он применим только при составлении уравнений реакций в растворах, тогда как метод электронного баланса универсален и применим для любых гомогенных и гетерогенных процессов.

Типы ОВР

ОВР подразделяют на *межмолекулярные* и *внутримолекулярные*. Рассмотрим две ОВР с участием бертолетовой соли* KClO_3 (хлорат калия). Бертолетова соль является окислителем и при взаимодействии с восстановителем, например красным фосфором, восстанавливается до хлорида калия:



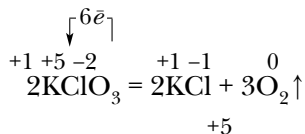
Эту реакцию мы проводим каждый раз, когда зажигаем спичку: в состав спичечной головки входит бертолетова соль, а одним из основных компонентов намазки на боковине спичечного коробка является красный фосфор.

В данной реакции элемент-окислитель и элемент-восстановитель находятся в разных веществах, такие реакции относят к *межмолекулярным*.

Межмолекулярные ОВР — реакции, в которых окислителем и восстановителем являются разные вещества.

Если бертолетову соль нагревать в присутствии катализатора (MnO_2), то произойдет её термическое разложение с образованием кислорода:

* Бертолетова соль названа в честь французского химика Клода Луи Бертолле (1748–1822).

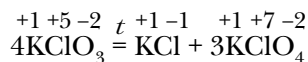


В этой реакции элемент-окислитель (Cl) и элемент-восстановитель (O) находятся в одном веществе. Такие реакции относят к *внутримолекулярным*.

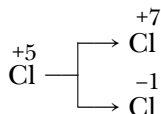
Внутримолекулярные ОВР — реакции, в которых элемент-окислитель и элемент-восстановитель находятся в одном веществе.



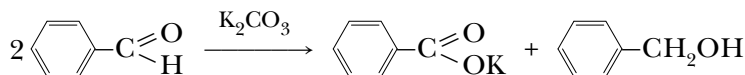
Среди ОВР встречается особый тип реакций, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент в одной и той же степени окисления. Например, если чистую бертолетову соль нагревать без катализатора, то её термическая диссоциация пойдёт по-другому — образуются хлорид и перхлорат калия:



В этом случае и окислителем, и восстановителем является хлор в степени окисления +5. В результате в одном из продуктов реакции хлор имеет степень окисления -1, в другом +7:

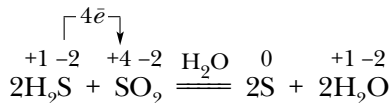


Такие реакции называют *реакциями диспропорционирования*. Они встречаются и в органической химии, например реакция Канниццаро*:



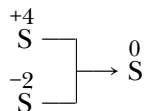
Реакции диспропорционирования — реакции, в которых окислитель и восстановитель — один и тот же элемент в одной и той же степени окисления.

Встречается и обратная ситуация — в результате взаимодействия веществ, содержащих один и тот же элемент в различных степенях окисления. Например, если смешать сероводород и сернистый газ в присутствии следов воды, на стенках сосуда образуется налёт кристаллической серы:



* *Реакция Канниццаро* — окислительно-восстановительное превращение бензальдегида в щелочной среде. Эта реакция была изучена итальянским химиком Станислао Канниццаро (1826–1910).

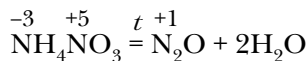
В исходных соединениях сера находится в степени окисления -2 и $+4$, в продукте реакции — в степени окисления 0 :



Реакции такого типа называют *реакциями конпропорционирования*.

Реакции конпропорционирования — реакции, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент в разных степенях окисления.

Конпропорционирование также может быть межмолекулярным и внутримолекулярным. Пример межмолекулярного конпропорционирования мы уже рассмотрели. Примером внутримолекулярного конпропорционирования может быть термическое разложение нитрата аммония:



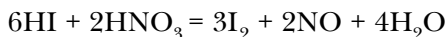
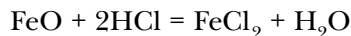
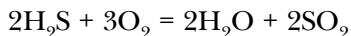
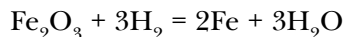
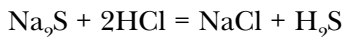
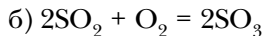
Основные выводы

1. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) — реакции, в ходе которых меняются степени окисления элементов.
2. Окислитель — вещество, содержащее атомы или ионы, принимающие электроны. Восстановитель — вещество, содержащее атомы или ионы, отдающие электроны.
3. Для составления уравнений ОВР используют методы электронного баланса и электронно-ионного баланса.
4. ОВР могут быть межмолекулярными и внутримолекулярными. Среди ОВР выделяют реакции диспропорционирования и конпропорционирования.

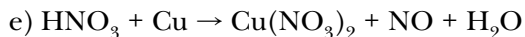
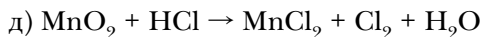
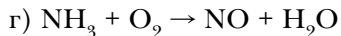
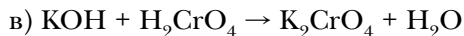
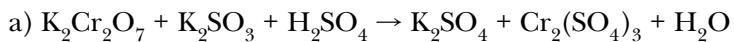
Ключевые понятия. Степень окисления • Окисление, восстановление • Окислитель, восстановитель • Метод электронного баланса • Метод электронно-ионного баланса

Вопросы и задания

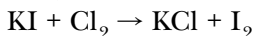
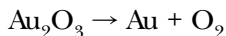
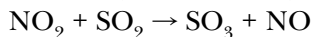
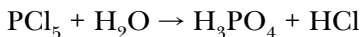
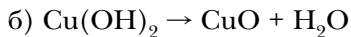
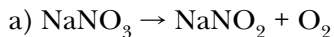
♦ 1. Из приведённого списка химических уравнений выберите ОВР. Укажите элементы, которые изменяют степени окисления в реакциях.



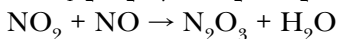
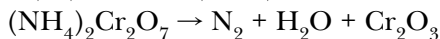
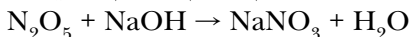
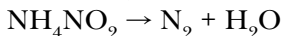
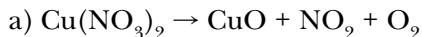
♦ 2. Среди приведённых ниже схем выберите схемы ОВР. Укажите окислитель и восстановитель.



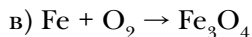
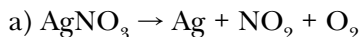
♦ 3. Какие из приведённых ниже схем соответствуют ОВР? Укажите их тип.



❖ 4. Из данного перечня выберите схемы ОВР. Укажите их тип.



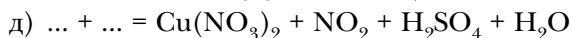
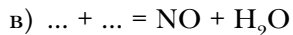
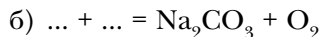
❖ 5. Преобразуйте схемы в уравнения ОВР, используя метод электронного баланса.



◆ 6. Металлическую пластинку массой 12 г опустили в раствор хлорида ртути(II) массой 51,37 г. Через некоторое время пластинку вынули, высушили и взвесили. Её масса составила 13,37 г, а в растворе появился хлорид некоторого металла (не того, из которого изготовлена пластинка), в котором данный металл имеет степень окисления +2. Массовая доля этого хлорида в растворе составила 2,7 %. Из какого металла изготовлена пластинка?

◆ 7. Повышенная склонность органических соединений к окислению обусловлена различными причинами: а) наличием кратных связей в молекуле (двойных, тройных и т. д.); б) наличием определённых функциональных групп: альдегидной, сульфгидрильной (–SH), гидроксильной (–OH (фенольной и спиртовой)), аминной (–NH₂); в) наличием активированных алкильных групп, расположенных по соседству с кратными связями. Приведите примеры соответствующих ОВР с участием функциональных групп.

- ◆ 8. Назовите два вещества, вступившие в реакцию, если в результате образовались следующие продукты (стехиометрические коэффициенты в правых частях уравнений не приведены):



Напишите полные уравнения соответствующих химических реакций.

§ 21. Окислители и восстановители. Окислительно-восстановительная двойственность

В этом параграфе мы рассмотрим наиболее типичные окислители и восстановители, а также познакомимся с их свойствами.

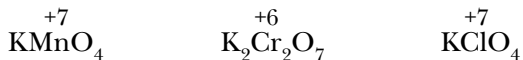
Окислители

Простые вещества. Среди простых веществ окислительные свойства характерны для типичных неметаллов (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 , O_3).

Галогены, выступая в качестве окислителей, приобретают степень окисления -1 . В VIIA-группе от фтора к йоду окислительные свойства простых веществ ослабевают.

Кислород, восстанавливаясь, приобретает степень окисления -2 (H_2O или OH^-).

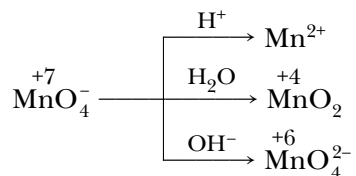
Сложные вещества. Используемые в качестве окислителей сложные вещества, как правило, содержат элементы в высшей положительной степени окисления. Например:



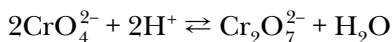
Среди кислородсодержащих кислот и их солей к наиболее важным окислителям относятся концентрированная серная кислота, азотная кислота (концентрированная и разбавленная), нитраты, перманганаты, хроматы и дихроматы, кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли. Рассмотрим подробнее некоторые из них.

Перманганат калия KMnO_4 проявляет окислительные свойства за счёт марганца в высшей положительной степени окисления $+7$, который

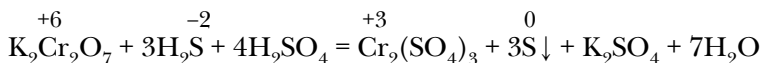
восстанавливается до разных продуктов в зависимости от используемой среды:



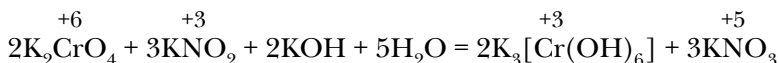
Хроматы и дихроматы, выступая в роли окислителей, в кислой среде восстанавливаются с образованием ионов Cr^{3+} . Поскольку в кислой среде равновесие реакции.



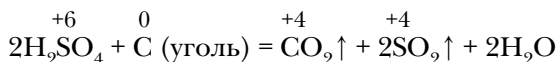
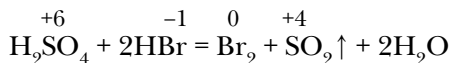
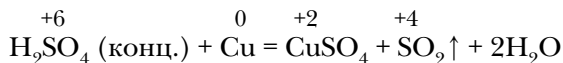
смещено в сторону образования продуктов реакции, то окислителем служит ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Например:



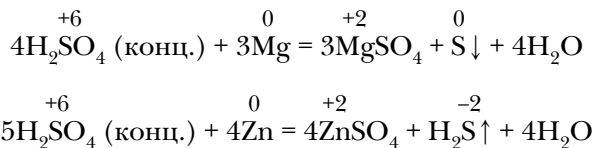
В щелочной среде окислителями будут хроматы:



Концентрированная серная кислота H_2SO_4 проявляет окислительные свойства за счёт серы в высшей положительной степени окисления +6. Продуктами восстановления серы могут быть: SO_2 , S, H_2S . Состав продуктов восстановления определяется главным образом активностью восстановителя, соотношением количеств восстановителя и серной кислоты, концентрацией кислоты и температурой реакционной системы. Чем активнее восстановитель, тем глубже происходит восстановление. Так, *малоактивные металлы* (Cu, Sb и др.), а также бромоводород и некоторые неметаллы восстанавливают концентрированную серную кислоту до SO_2 :

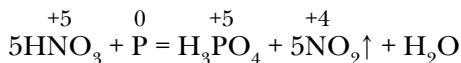


Активные металлы (Mg, Zn и др.) восстанавливают концентрированную серную кислоту до сероводорода или свободной серы:



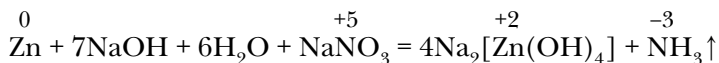
Азотная кислота HNO_3 проявляет окислительные свойства за счёт азота в высшей положительной степени окисления +5. Окислительная способность азотной кислоты усиливается с ростом её концентрации. Концентрированная азотная кислота окисляет многие элементы до их высшей степени окисления. Состав же продуктов восстановления азотной кислоты зависит от активности восстановителя, концентрации кислоты и температуры; чем активнее восстановитель и ниже концентрация кислоты, тем глубже происходит восстановление азота.

При взаимодействии концентрированной азотной кислоты с неметаллами образуется оксид азота (IV):

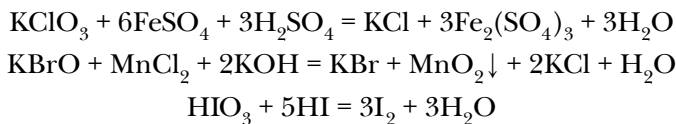


Взаимодействие азотной кислоты с металлами более подробно рассмотрим при изучении темы «Металлы».

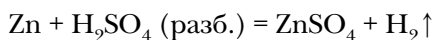
В отличие от иона SO_4^{2-} , ион NO_3^- проявляет окислительные свойства не только в кислой, но и в щелочной среде, восстанавливаясь активными металлами до аммиака:



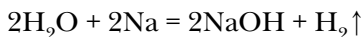
Кислородсодержащие кислоты галогенов (например, HClO , HClO_3 , HBrO_3) и их соли, действуя в качестве окислителей, обычно восстанавливаются до степени окисления галогена -1 (в случае хлора и брома) и 0 (в случае иода):

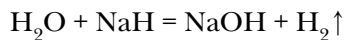


Водород в степени окисления +1 выступает как окислитель преимущественно в растворах кислот в форме катиона H^+ (H_3O^+) при взаимодействии с металлами, расположенными в ряду напряжений до водорода:

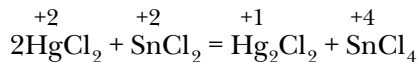
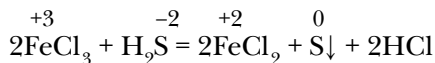


Однако при взаимодействии с сильными восстановителями в качестве окислителя может проявлять себя и водород, входящий в состав воды:





Ионы металлов, находящихся в высшей степени окисления (например, Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+}), выполняя функцию окислителей, образуют ионы с более низкой степенью окисления:



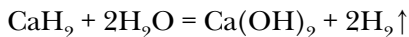
Восстановители

Простые вещества. Среди простых веществ к типичным восстановителям принадлежат **активные металлы** (щелочные и щёлочноземельные, алюминий, цинк, железо и др.), а также некоторые **неметаллы**: водород, углерод, фосфор, кремний. При этом в кислой среде металлы окисляются до положительно заряженных ионов. В щелочной среде металлы, которые образуют амфотерные гидроксиды (например, цинк, алюминий, олово), входят в состав анионов гидроксокомплексов.

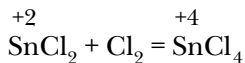
Углерод чаще всего окисляется до монооксида или диоксида; фосфор при действии сильных окислителей окисляется до ортофосфорной кислоты.

Сложные вещества. В бескислородных кислотах (HCl , HBr , HI , H_2S) и их солях носителями восстановительной функции являются анионы, которые, окисляясь, обычно образуют простые вещества. В ряду галогенид-ионов восстановительные свойства усиливаются от Cl^- к I^- .

Гидриды щелочных и щёлочноземельных металлов, содержащие ион H^- , который проявляет восстановительные свойства, легко окисляются до свободного водорода.



Металлы в промежуточной степени окисления (ионы Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+ и др.), взаимодействуя с окислителями, способны повышать свою степень окисления.



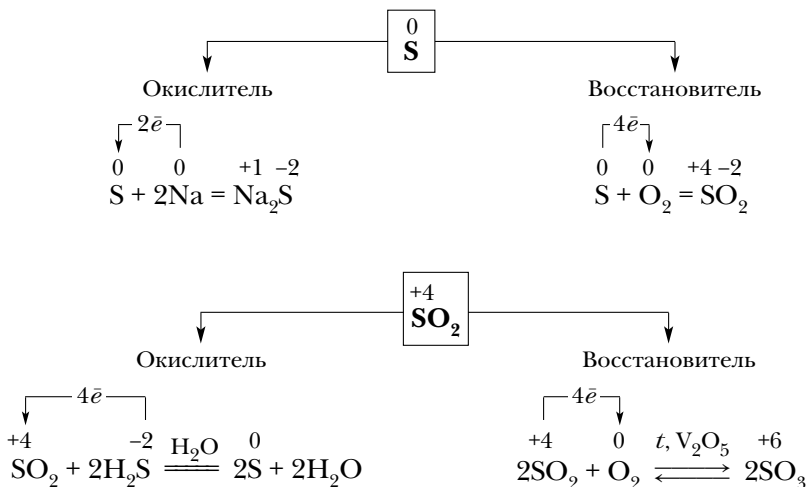
Наиболее распространённые окислители и восстановители представлены в Приложениях 5 и 6.

Окислительно-восстановительная двойственность

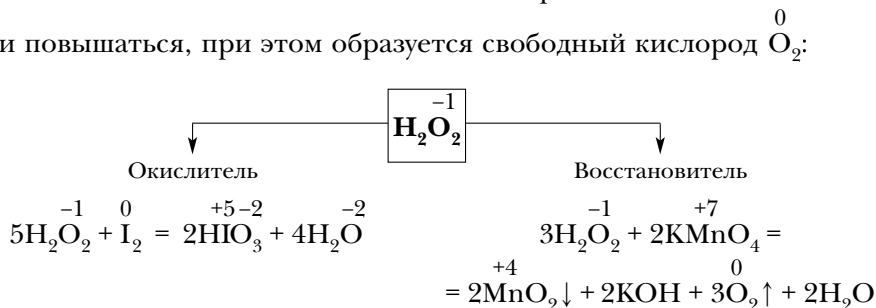
Окислительно-восстановительную двойственность можно рассматривать как способность одного и того же вещества в зависимости от реагентов и от условий проведения реакции выступать как в роли *окислителя*, так и в роли *восстановителя*.

Рассмотрим это свойство на примере серы и её соединений. Для серы характерны следующие степени окисления: -2, 0, +4, +6.

Сера как простое вещество и как **оксид серы (IV)** в зависимости от реагента может выступать и в роли окислителя, и в роли восстановителя:



Приведём пример окислительно-восстановительной двойственности, проявляемой *пероксидом водорода*. **Пероксид водорода** содержит кислород в степени окисления -1, значит, в присутствии восстановителей степень окисления может понижаться до -2, а при взаимодействии с окислителями повышаться, при этом образуется свободный кислород O_2 :



Схемы окисления и восстановления пероксида водорода в различных средах приведены в таблице 17.

Таблица 17. Окисление и восстановление пероксида водорода

H_2O_2 – окислитель	H_2O_2 – восстановитель
Кислая среда ($\text{pH} < 7$)	
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}^+$
Нейтральная среда ($\text{pH} = 7$)	
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}^+$
Щелочная среда ($\text{pH} > 7$)	
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Основные выводы

1. Важнейшими окислителями являются галогены, кислород, озон, перманганат калия, дихромат и хромат калия, азотная кислота (концентрированная и разбавленная), концентрированная серная кислота.
2. Примерами типичных восстановителей являются активные металлы, водород, сера, углерод, иодоводородная кислота, сероводород, иодиды, сульфиды, соли железа (II), соли олова (II).
3. Вещества, содержащие элемент в промежуточной степени окисления, могут обладать окислительно-восстановительной двойственностью. В одних реакциях они являются окислителями, в других — восстановителями, в зависимости от реагентов и условий реакции.

Ключевые понятия. Окислители • Восстановители • Окислительно-восстановительная двойственность

Вопросы и задания

◆ 1. Закончите уравнения реакций, составьте схемы электронного баланса:

- а) $\text{FeSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- б) $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} = \text{MnO}_2 + \dots$
- в) $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
- г) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \dots$
- д) $\text{KCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$
- е) $\text{NaCrO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$
- ж) $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
- з) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{NO} + \dots$
- и) $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$
- к) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 = \text{KMnO}_4 + \dots$

- ❖ 2. Закончите уравнения реакций, составьте схемы электронного баланса или электронно-ионные уравнения, расставьте коэффициенты:
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + \dots$
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \dots$
 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHO} + \dots$
 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \dots$
 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \dots$
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOK} + \dots$
 - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- ◆ 3. Используя методы электронного и электронно-ионного баланса, определите коэффициенты в реакции окисления глюкозы раствором перманганата калия в кислой среде.
- ◆ 4. При окислении 100 г раствора смеси формальдегида и этилового спирта в воде перманганатом калия образовалось 30 г органической кислоты и газообразное вещество, которое при пропускании в избыток раствора гидроксида бария даёт 20 г осадка. Определите массовую долю формальдегида и спирта в растворе.
- ◆ 5. В колбу поместили небольшое количество концентрированной серной кислоты и добавили большой избыток гранулированного цинка. Будет ли меняться во времени состав выделяющихся газов?
- ◆ 6. На примере 4-метилгексена-1 рассмотрите, как использование различных условий окисления приводит к образованию различных продуктов.
- ◆ 7. Первичные и вторичные спирты легко окисляются до альдегидов и кетонов соответственно.
- Третичные спирты окисляются лишь в жёстких условиях.
- Альдегиды легко окисляются, а кетоны, подобно третичным спиртам, могут быть окислены также в жёстких условиях с деструкцией углеродного скелета.
- Гомологи бензола легко окисляются до бензойной кислоты, а вот при окислении *трет*-бутилбензола этой «лёгкости» не наблюдается.
- Почему? Выскажите свои соображения и запишите реакции окисления.
- ◆ 8. Известно, что альдегиды, в отличие от изомерных им кетонов, легко окисляются. Запишите соответствующие уравнения химических реакций, позволяющих отличить альдегиды от кетонов. При этом глюкозу (пятиатомный альдегидоспирт) и фруктозу (пятиатомный кетоспирт), строго говоря, нельзя различить реакцией «серебряного зеркала». Почему?
- ◆ 9. Какую массу диоксида марганца и какой объём 36%-й соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл) требуется взять для получения такого количества хлора, которое может вытеснить из раствора иодида калия 30,48 г иода?

§ 22. Гальванический элемент. Химические источники тока

Устройства для получения электрического тока за счёт окислительно-восстановительных реакций называются **гальваническими элементами**.

Гальванический элемент был открыт на рубеже XVIII и XIX вв. Это открытие связано с именами итальянского анатома и физиолога Луиджи Гальвани и его ученика итальянского физика и физиолога Алессандро Вольта.

В конце 1799 г. Вольта создаёт источник электрического тока из двух разнородных металлов, разделённых «влажным телом» (картонным кружком, смоченным серной кислотой) — *вольтов столб* (рис. 32). Так впервые был получен ток большого напряжения.

Если поместить металлическую пластину в раствор соответствующего электролита, то протекают два взаимно-обратных процесса: *выход катионов металла* из металлической кристаллической решётки и *осаждение катионов металла* на поверхности погружённого металла. Через некоторое время устанавливается химическое равновесие, причём степень смещения этого равновесия в сторону процесса осаждения или выхода катионов из решётки зависит от природы металла. Таким образом, знак и величина электродного потенциала зависят прежде всего от природы металла, а также от концентрации электролита и температуры.

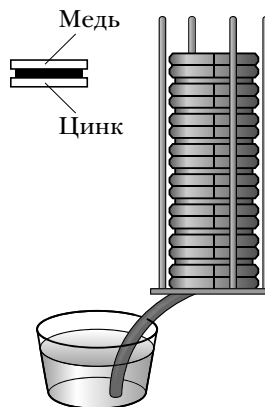


Рис. 32. Вольтов столб

Механизм работы гальванического элемента

Гальванические элементы (химические источники тока) — это устройства, которые применяются для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию.

В гальваническом элементе за счёт окислительно-восстановительных реакций вырабатывается электрический ток. При этом, как и при электролизе, процессы окисления и восстановления пространственно разделены.

Существует множество различных гальванических элементов. Механизм работы гальванического элемента рассмотрим на примере медно-цинкового элемента (элемента Даниэля — Якоби), схема которого показана на рисунке 33. Он представляет собой сосуд, разделённый пористой перегород-

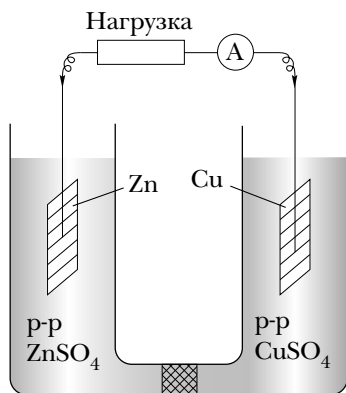


Рис. 33. Схематическое изображение элемента Даниэля — Якоби

кой. В одном отделении медный электрод находится в растворе медного купороса, в другом цинковый — в растворе сульфата цинка. Сульфат цинка не взаимодействует с цинком, а сульфат меди — с медью. При замыкании цепи элемента электрический ток идёт от цинкового электрода к медному.

Состав элемента Даниэля — Якоби можно записать в виде схемы:

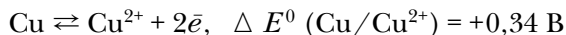
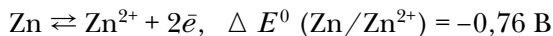


или



Какие же процессы протекают внутри этого источника?

Рассмотрим сначала состояние данного элемента при разомкнутой внешней цепи — так называемый режим холостого хода. На электродах устанавливаются следующие равновесия, которым в стандартных условиях соответствуют стандартные потенциалы:



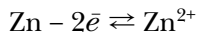
Разность потенциалов двух электродов (ΔE^0) равна:

$$0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}$$

Эта величина называется *электродвижущей силой (ЭДС)* источника.

При замыкании электрической цепи через потребитель электрической энергии, например электрическую лампочку, электроны от электрода с меньшим потенциалом (цинкового) переходят к электроду с большим потенциалом (медному). Это перемещение электронов по внешней электрической цепи (электрический ток) обуславливает работу потребителя электрической энергии (свечение электрической лампочки, работу электродвигателя и т. д.).

Несмотря на перешедшие к медному электроду электроны, потенциал цинкового электрода поддерживается за счёт процесса окисления:

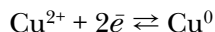


т. е. ионы Zn^{2+} переходят в раствор. Этот процесс сопровождается появлением электронов на цинковом электроде.

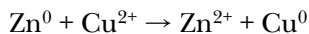
Электрод, на котором происходит процесс окисления, называется **анодом**. Цинк в данном гальваническом элементе является анодом.

Электрод, на котором происходит реакция восстановления, называется **катодом**.

Следовательно, в данном гальваническом элементе медь является катодом:



Суммируя анодную (окисление) и катодную (восстановление) реакции, получим уравнение окислительно-восстановительного процесса:



Его самопроизвольное течение и обуславливает работу гальванического элемента. Как видим, это известная окислительно-восстановительная реакция вытеснения менее активного металла более активным из раствора его соли. В любой окислительно-восстановительной реакции процессы восстановления и окисления протекают одновременно и взаимосвязанно. И в гальваническом элементе, хотя процессы окисления и восстановления пространственно разделены (проходят на разных электродах), они взаимозависимы и не могут иметь место вне связи друг с другом: электроны процесса окисления анода участвуют в процессе восстановления на катоде.

Таким образом, в любом химическом источнике электрической энергии электрический ток является результатом самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций на электродах.

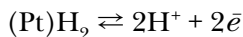
Стандартный водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы. Ряд стандартных электродных потенциалов



Не существует метода непосредственного экспериментального измерения разности потенциалов (ΔE^0) в системе *металл/раствор*. Однако можно определить относительную величину разности потенциалов *металл/раствор*, сравнив её с разностью потенциалов в какой-либо другой системе *электрод/раствор* (электрод сравнения). Для этого надо составить гальванический элемент из исследуемого электрода и электрода сравнения и измерить ЭДС такого элемента.

Существуют металлы, отличающиеся высокой химической стойкостью (платина, золото и др.), которые практически не могут отдавать свои ионы в раствор. Подобные электроды называют *инертными*, или *индифферентными*. При этом такие металлы способны адсорбировать молекулы, атомы и ионы других веществ. Так, например, платина адсорбирует на своей поверхности многие газы, и в частности водород.

В качестве электрода сравнения используют **нормальный водородный электрод**, представляющий собой погружённую в стандартный раствор серной кислоты платиновую пластинку, покрытую тонкодисперсной платиной (платиновая чернь), непрерывно насыщаемую водородом под давлением, равным нормальному атмосферному ($1,013 \cdot 10^5$ Па). Обычно для насыщения поверхности платины водород продувается через электролит так, чтобы пузырьки газа омывали электрод. Стандартным раствором серной кислоты является раствор, в котором активность водородных ионов $a(\text{H}^+) = 1$ моль/л. При каталитическом действии платиновой черни на поверхности такого электрода устанавливается равновесие:



Скачок потенциала отвечает установлению равновесия между катионами H^+ и газом H_2 посредством платиновой поверхности, адсорбирующей водород. На границе *металл/раствор* возникает разность потенциалов, которая принята равной нулю. В действительности этот потенциал не равен нулю, но его точное значение нам неизвестно. Поэтому определение потенциала любого электрода с помощью стандартного водородного электрода имеет относительный характер: мы определяем его по отношению к условно принятому за нуль значению стандартного водородного потенциала.

Схема прибора для определения электродного потенциала металла (М) изображена на рисунке 34.

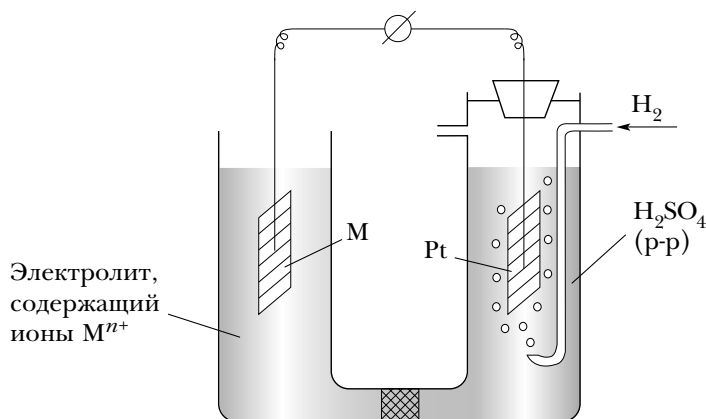


Рис. 34. Электролитическая ячейка, служащая для изменения электродных потенциалов

За условную величину, характеризующую потенциал рассматриваемого электрода, принимают ЭДС гальванического элемента, составленного из этого электрода и нормального водородного электрода. Эту величину называют электродным потенциалом данного электрода. Электродному потенциалу присвоен знак, одинаковый со знаком заряда этого электрода по отношению к нормальному водородному электроду.

Таким образом, *электродный потенциал данного электрода* — это величина, равная его потенциалу по отношению к нормальному водородному электроду.

Нормальным (стандартным) потенциалом данного электрода называется электродный потенциал в условиях, когда активность ионов, которыми определяется электродный процесс, равна единице.

Для достаточно разбавленных растворов понятие активности ионов можно заменить понятием концентрации.

Стандартные электродные потенциалы металлов указывают на меру окислительно-восстановительной способности металла и его ионов. Эти потенциалы большинства электродов лежат в чётко очерченных пределах.

Металлы ведут себя как восстановители, а ионы этих металлов — как окислители. Исходя из этого, можно прогнозировать направление окислительно-восстановительной реакции, в которой участвуют металлы и их ионы.

Например, стандартный электродный потенциал цинкового электрода $E^0 (\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ В}$, серебряного $E^0 (\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,8 \text{ В}$ и т. д.

Основные выводы

1. При погружении металлической пластины в раствор соответствующего электролита протекают два взаимно-обратных процесса: выход катионов металла из металлической кристаллической решётки и осаждение катионов металла на поверхности металла.
2. Гальванические элементы — это устройства, которые применяются для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию.
3. В гальваническом элементе за счёт окислительно-восстановительных реакций вырабатывается электрический ток. При этом, как и при электролизе, процессы окисления и восстановления пространственно разделены.
4. Для оценки разности потенциалов ΔE в системе *металл/раствор* составляют гальванический элемент из рабочего электрода и электрода сравнения и измеряют ЭДС такого элемента. В качестве электрода сравнения используют нормальный водородный электрод.

Ключевые понятия. Гальванический элемент • Химические источники тока • Двойной электрический слой • Электрод • Электродный потенциал • Нормальный водородный электрод • Стандартный электродный потенциал

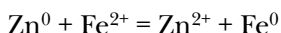
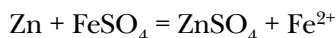
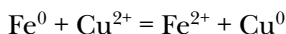
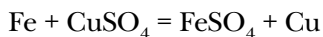
Вопросы и задания

- ◆ 1. Что такое гальванический элемент? Приведите примеры гальванических элементов.
- ◆ 2. Опишите устройство элемента Даниэля — Якоби. За счёт каких процессов он работает?
- ❖ 3. Что такое нормальный водородный электрод? Изобразите схему устройства нормального водородного электрода. Какие реакции происходят в стандартном водородном электроде?

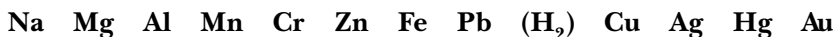
§ 23. Электрохимический ряд напряжений металлов. Определение направления окислительно-восстановительных реакций

Электрохимический ряд напряжений металлов

Вы помните, что металлы способны вытеснять друг друга из солей. Так, например, железо восстанавливает медь из сульфата меди, а цинк способен восстановить и железо, и медь из соответствующих растворов солей:



На основании подобных экспериментальных фактов русский учёный Н.Н. Бекетов составил ряд активности металлов:



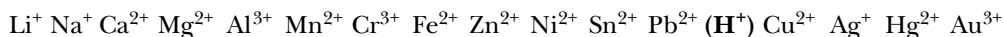
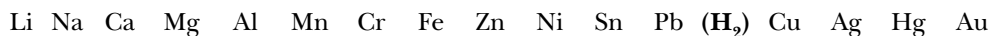
Почему металлы в этом ряду расположены именно в такой последовательности?

Оказывается, такой же ряд получается, если расположить металлы по возрастанию стандартных электродных потенциалов для процессов $\text{M}^0 - n\bar{e} = \text{M}^{n+}$ (см. Приложение 7).

Электрохимический ряд напряжений металлов — это последовательность металлов, расположенных в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов процессов $\text{M}^0 - n\bar{e} = \text{M}^{n+}$.

В этом ряду прослеживается закономерность: восстановительные свойства металлов снижаются, а окислительная способность соответствующих ионов возрастает:

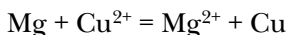
Восстановительная способность металлов увеличивается



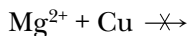
Окислительная способность катионов возрастает



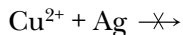
Проиллюстрируем это конкретным примером. Магний — металл, обладающий высокой восстановительной активностью. Он может восстанавливать из водных растворов все металлы, расположенные в ряду напряжений металлов после него, например медь:



При этом ион Mg^{2+} не обладает высокой окислительной способностью и не может окислять металлы, расположенные после него:



В свою очередь, такой металл, как серебро, не является активным восстановителем. Серебро не может восстановить металлы, для которых стандартный электродный потенциал меньше значения стандартного электродного потенциала $\text{Ag}^0 - 1\bar{e} = \text{Ag}^+$, т. е. меньше 0,799 В (см. Приложение 7):



В то же время ионы серебра – очень хорошие окислители. Если раствор соли серебра попадает на кожу, образуются бурые пятна: идёт процесс восстановления металлического серебра. Именно поэтому растворы, содержащие ионы серебра, обладают бактерицидным действием.

Таким образом, в ряду напряжений слева находятся металлы, которые в контакте с водными растворами будут проявлять сильные восстановительные свойства. Напротив, ионы, образующиеся при окислении этих металлов, будут проявлять слабые окислительные свойства. Поэтому такие металлы легко окислить, а соответствующие ионы трудно восстановить.



Почему в электрохимическом ряду напряжений металлов литий расположен левее рубидия и цезия, ведь последние два металла, несомненно, являются химически более активными? Если сравнивать значения энергий ионизации, то рубидий и цезий обладают меньшими потенциалами ионизации (табл. 18). Таким образом, можно было бы ожидать более ярко выраженных восстановительных свойств у рубидия и цезия.

Таблица 18. Важнейшие характеристики щелочных металлов

Металлы	Энергия ионизации, кДж/моль	Радиус атома, нм	Радиус иона, нм	Заряд иона	Ионизационный потенциал, Z/r	Теплота гидратации, кДж/моль
Li	513,3	0,152	0,078	+1	12,82	–612
Na	495,8	0,154	0,098	+1	10,20	–497
K	418,8	0,227	0,133	+1	7,52	–414
Rb	403,0	0,248	0,149	+1	6,71	–392
Cs	375,7	0,265	0,165	+1	6,06	–368

Всё дело в том, что электрохимический ряд напряжений металлов составлен для процессов, происходящих в *водных растворах*. Положение металла в ряду напряжений зависит от его положения в периодической системе химических элементов, но зависимость эта носит сложный характер.

На величину электродного потенциала оказывают влияние:

- прочность кристаллической решётки металла (количественно характеризуется *энергией атомизации*);
- способность атома отдавать электрон (*энергия ионизации*);
- склонность взаимодействовать с молекулами воды (количественно характеризуется *энергией гидратации*).

Таким образом, для процесса окисления металла требуется затратить энергию, которая компенсируется в процессе гидратации его катиона. Сравним энергию ионизации ионов лития, рубидия и цезия (табл. 18). В случае ионов лития она намного выше! Таким образом, стандартный электродный потенциал лития имеет меньшее значение благодаря высокой энергии гидратации ионов Li^+ .

Осталось выяснить, почему энергия гидратации Li^+ выше, чем Cs^+ . Ответ здесь простой: при одинаковых зарядах ионов лития и цезия (+1) радиус иона цезия существенно больше. Поэтому на единицу площади поверхности иона лития приходится больший заряд.

Важно подчеркнуть, что ряд напряжений металлов относится к процессу восстановления *гидратированного иона*, соответствующего низшей степени окисления металла, в которой металл устойчив в водной среде. Он отражает последовательность вытеснения одних металлов другими именно в водных растворах.

Определение направления окислительно-восстановительных реакций

Понятие электродного потенциала применимо не только к паре **ион металла/металл**, но и к любой системе **окисленная форма/восстановленная форма**.

Окислительно-восстановительная реакция самопроизвольно проходит в таком направлении, при котором электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя.

В Приложении 7 приведены значения стандартных электродных потенциалов для различных электрохимических систем. Сопоставляя их друг с другом, можно делать заключение о самопроизвольном протекании окислительно-восстановительных реакций.

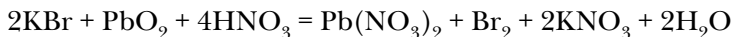
Значение электродного потенциала зависит от температуры и концентрации электролита.

Чем больше стандартный потенциал, тем более сильным окислителем является окисленная форма данной электрохимической системы. И наоборот, чем меньше значение E^0 , тем более сильным восстановителем является восстановленная форма.

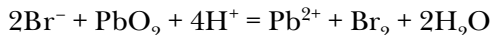
При протекании окислительно-восстановительных реакций концентрации исходных веществ падают, а продуктов реакции — возрастают. Это приводит к изме-

нению величин потенциалов обеих полуреакций: электродный потенциал окислителя падает, а восстановителя — возрастает. Когда потенциалы обоих процессов становятся равными, реакция заканчивается. Разберём следующий пример.

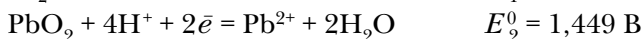
Пример. Установите направление осуществления реакции:



Запишем уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:



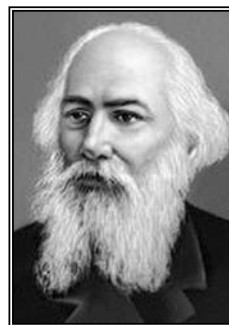
В Приложении 7 находим стандартные электродные потенциалы электрохимических систем, участвующих в реакции:



Окислителем всегда служит электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала. Поскольку здесь E_2^0 значительно больше, чем E_1^0 , то практически при любых концентрациях взаимодействующих веществ бромид-ион Br^- будет служить восстановителем и окисляться диоксидом свинца: реакция будет самопроизвольно происходить в сторону образования брома.



Николай Николаевич Бекетов — российский химик, академик Петербургской АН (1886). После окончания Казанского университета в 1849 г. работал у Н.Н. Зинина в Петербурге. В 1859–1887 гг. был профессором Харьковского университета. В 1865 г. защитил докторскую диссертацию «Исследования над явлениями вытеснения одних металлов другими»; в Петербурге преподавал на Высших женских курсах. В 1890 г. читал в Московском университете курс «Основные начала термохимии». Н.Н. Бекетов открыл вытеснение металлов из растворов их солей водородом под давлением и установил, что магний и цинк при высоких температурах вытесняют другие металлы из их солей. В 1859–1865 гг. учёный показал, что при высоких температурах алюминий восстанавливает металлы из их оксидов. Позднее эти опыты послужили отправной точкой для разработки метода получения металлов из руд — *алюминотермии*.



Николай
Николаевич Бекетов
(1827–1911)

Основные выводы

1. Электрохимический ряд напряжений — это последовательность металлов, расположенных в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов.
2. Слева от водорода в ряду напряжений расположены металлы, обладающие сильными восстановительными свойствами.

3. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций можно установить при использовании стандартных электродных потенциалов.

Ключевые понятия. Электрохимический ряд напряжений металлов • Окисленная форма • Восстановленная форма

Вопросы и задания

- ◇ 1. Что такое электрохимический ряд напряжений металлов? Какие закономерности прослеживаются в этом ряду?
- ◇ 2. Объясните, почему с помощью натрия нельзя вытеснить медь из раствора хлорида меди (II), несмотря на то что стандартный электродный потенциал для пары Na/Na^+ существенно ниже, чем для пары Cu/Cu^{2+} .
- ❖ 3. Используя ряд стандартных электродных потенциалов, предскажите направление самопроизвольного осуществления процесса:
$$2\text{Fe}^{2+} + \text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{Fe}^{3+}$$
- ❖ 4. Можно ли в водном растворе при стандартных условиях восстановить соль железа (III) до соли железа (II): а) бромидом калия; б) иодидом калия? Ответ обоснуйте.
- ❖ 5. Определите, в каком направлении самопроизвольно протекают следующие реакции:
 - а) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOCl} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - б) $5\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
 - в) $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{I}_2 + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

§ 24. Электролиз растворов и расплавов

Особыми окислительно-восстановительными реакциями являются такие, которые происходят на поверхности электродов при пропускании через растворы электролитов электрического тока. В этом случае окислителем и восстановителем являются положительно и отрицательно заряженные электроды, а процесс называется *электролизом*.

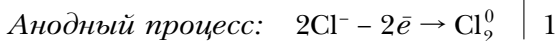
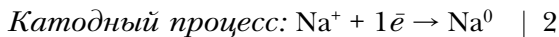
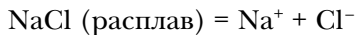
|| **Электролиз** — это окислительно-восстановительный процесс, возникающий на электродах при пропускании через раствор или расплав электролита постоянного электрического тока.

При подключении электродов к внешнему источнику постоянного тока анод заряжается положительно, катод — отрицательно. Как и в гальванических элементах, на аноде происходит *окисление*, на катоде — *восстановление*.

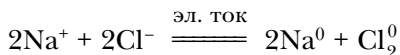
Электролиз расплавов

В расплавах электролитов нет воды, поэтому она и не принимает участия в окислительно-восстановительном процессе. Рассмотрим пример — электролиз расплава хлорида натрия.

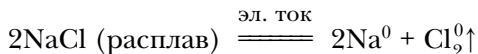
В расплаве NaCl находятся ионы:



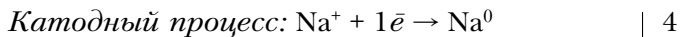
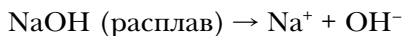
Суммируя правые и левые части уравнений, получим ионное уравнение:



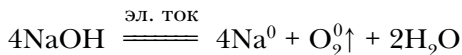
Окончательное уравнение электролиза расплава NaCl запишем следующим образом:



Рассмотрим пример электролиза расплава гидроксида натрия. В расплаве NaOH диссоциирует на ионы (электролитическая диссоциация):

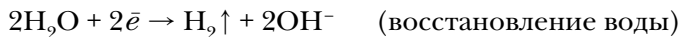
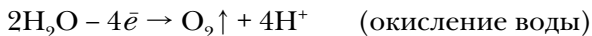


Окончательное уравнение электролиза NaOH:



Электролиз растворов

При электролизе растворов электролитов на электродах происходит также процесс окисления или восстановления воды:



В таблицах 19 и 20 указан порядок восстановления катионов и анионов при электролизе водных растворов солей, кислот и щелочей.

Таблица 19. Порядок восстановления катионов при электролизе водных растворов солей, кислот, щелочей

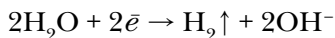
Ионы	$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$	H^+	$\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ag}^+$
Катодный процесс	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$	$\text{M}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{M}^0$

Таблица 20. Порядок окисления анионов при электролизе водных растворов солей, кислот, щелочей

Ионы	$\text{S}^{2-}, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$	OH^-	$\text{F}, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$
Анодный процесс	$\text{X}^{n-} - n\bar{e} \rightarrow \text{X}^0$	$4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

Процессы, происходящие на катоде при электролизе водных растворов электролитов

Катионы металлов, имеющих стандартные электродные потенциалы меньше, чем у алюминия, и расположенных в электрохимическом ряду напряжения металлов до Al, *не разряжаются на катоде*. В этом случае происходит только восстановление воды:



Катионы металлов, расположенных в электрохимическом ряду напряжений металлов от Al до H_2 и имеющих стандартные электродные потенциалы меньше, чем у водорода, но большие, чем у алюминия, *разряжаются одновременно с восстановлением молекул воды*:



Если в растворе присутствуют катионы металлов, имеющих стандартные электродные потенциалы больше, чем стандартный электродный потенциал водорода, на катоде прежде всего происходит *восстановление катионов* таких металлов:



Процессы, происходящие на аноде при электролизе водных растворов электролитов

Различают электролиз с инертным и с активным анодом.

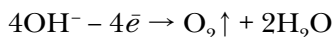
Инертный анод — анод, материал которого не окисляется в ходе электролиза (например, электрод из платины).

Активный анод — анод, материал которого может окисляться в ходе электролиза (например, электрод из меди).

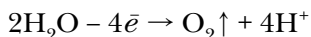
Рассмотрим **закономерности окисления на инертном аноде**.

1. При электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также фтороводорода и фторидов происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода. В зависимости от среды этот процесс может протекать по-разному (см. табл. 19, 20).

В *щелочной среде* происходит выделение кислорода и образование воды:



В *кислой или нейтральной среде* наблюдается выделение кислорода и образование кислот:



При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов) на аноде разряжаются анионы.

2. В случае активного анода число конкурирующих окислительных процессов увеличивается, а именно происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, окисление аниона и электрохимическое окисление металла анода (анодное растворение металла). Если стандартный электродный потенциал металла меньше электродных потенциалов обеих электрохимических систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла.

Обсудим различные **варианты электролиза растворов солей с инертным анодом**:

1) *на катоде восстанавливаются ионы металла, на аноде окисляются анионы кислотного остатка*. Рассмотрим эту ситуацию на примере электролиза водного раствора хлорида меди CuCl_2 . В растворе хлорид меди (II) находится в виде ионов:



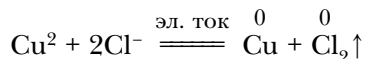
На катоде могут восстанавливаться ионы Cu^{2+} и молекулы H_2O . В первую очередь будут восстанавливаться ионы меди.

Катодный процесс: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$

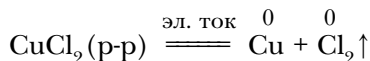
На аноде могут окисляться ионы Cl^- и молекулы H_2O . Окисляются в первую очередь ионы Cl^- .

Анодный процесс: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2^0$

Сложив левые и правые части уравнений катодного и анодного процессов, получим ионное уравнение:



Суммарное молекулярное уравнение процесса:



2) на катоде восстанавливаются молекулы воды, на аноде окисляются анионы кислотного остатка. Рассмотрим это на примере электролиза раствора хлорида натрия NaCl.

В растворе NaCl находится в виде ионов:



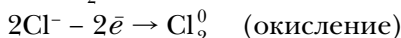
На катоде восстанавливаются молекулы воды до водорода.

Катод: $\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$

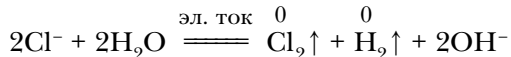


На аноде происходит окисление анионов хлора.

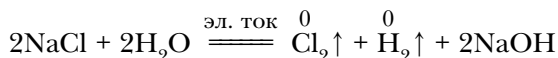
Анод: $\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$



Сложив правые и левые части уравнений катодного и анодного процессов, получим ионное уравнение:

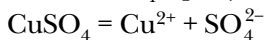


Уравнение электролиза раствора хлорида натрия:

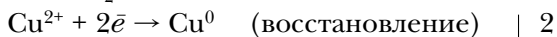


3) на катоде восстанавливаются катионы металла, на аноде окисляются молекулы воды. В качестве примера возьмём раствор сульфата меди (II).

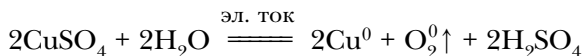
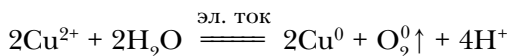
В растворе сульфата меди (II) CuSO_4 присутствуют ионы:



Катод: $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2\text{O}$

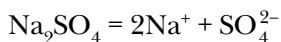


Анод: $\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$

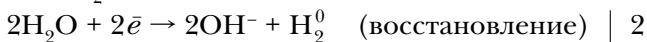


4) на катоде восстанавливаются молекулы воды, на аноде окисляются молекулы воды. Рассмотрим этот вариант на примере электролиза раствора сульфата натрия Na_2SO_4 .

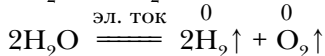
В растворе Na_2SO_4 находятся ионы.



Катод: $\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$



Анод: $\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$



А теперь рассмотрим электролиз раствора сульфата никеля с активным анодом — никелевым.

В растворе NiSO_4 диссоциирует на ионы Ni^{2+} и SO_4^{2-} :



Катод: $\text{Ni}^{2+}, \text{H}_2\text{O}$



Анод: $\text{Ni}, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$



Этот процесс используется в промышленности для электролитической очистки никеля (*электролитическое рафинирование*).

Количественные законы электролиза.

Применение электролиза



Количественная характеристика процессов электролиза определяется *законами Фарадея*. М. Фарадей установил, что существует строго определённое соотношение между количеством прошедшего через раствор электричества и количеством выделившегося вещества, и сформулировал два основных закона электролиза.

Первый закон: химическое действие электрического тока прямо пропорционально количеству прошедшего через раствор электричества.

Второй закон: массы различных веществ, претерпевающих превращения в результате прохождения через электролит одного и того же количества электричества, пропорциональны химическим эквивалентам.

Можно дать обобщённую формулировку: масса электролита, подвергшегося превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и эквивалентным массам соответствующих веществ.

Законы Фарадея в обобщённом виде выражаются уравнением:

$$m = \frac{\mathcal{E}It}{F}$$

где m – масса образовавшегося или подвергшегося превращению вещества, г; \mathcal{E} – его эквивалентная масса, кг/Кл; I – сила тока, А; t – время, с; F – постоянная Фарадея ($\approx 96\,500$ Кл/моль), т. е. количество электричества, необходимое для осуществления электрохимического превращения одного эквивалента вещества.

Применение электролиза представлено на схеме (рис. 35).



Рис. 35. Применение электролиза

Основные выводы

1. Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, осуществляющийся на электродах при пропускании через раствор или расплав электролита постоянного электрического тока.
2. При электролизе растворов электролитов в окислительно-восстановительных процессах может также принимать участие и вода. При этом на катоде образуется водород и ионы OH^- , а на аноде – кислород и ионы H^+ .
3. На катоде в первую очередь восстанавливается ион, у которого более высокий электродный потенциал M/M^{n+} , на аноде окисляется ион с более низким значением электродного потенциала соответствующего окислительно-восстановительного процесса.
4. Массы образующихся на электродах веществ пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор электролита.

Ключевые понятия. Электролиз • Электролиз растворов и расплавов • Применение электролиза • Законы Фарадея

Вопросы и задания

- ◇ 1. Составьте уравнения катодного и анодного процессов и уравнение электролиза растворов:
- | | |
|------------------------|-----------------------|
| а) хлорида натрия; | д) ацетата калия; |
| б) хлорида меди (II); | е) гидроксида натрия; |
| в) сульфата меди (II); | ж) серной кислоты. |
| г) сульфата натрия; | |
- Напишите суммарные уравнения электролиза растворов этих веществ.
- ❖ 2. Некоторый раствор содержит ионы: Ni^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Pb^{2+} в одинаковой концентрации. В какой последовательности эти ионы восстанавливаются при электролизе, если напряжение достаточно для восстановления всех соответствующих металлов? Составьте уравнения соответствующих катодных процессов.
- ❖ 3. Вычислите массу меди, которая выделилась на катоде, если в результате электролиза сульфата меди (II) на аноде образовался кислород объёмом 6,72 л (н. у.).
- ❖ 4. Вычислите массу гидроксида натрия, который образовался в результате электролиза раствора хлорида натрия, если на аноде выделился хлор объёмом 2,24 л (н. у.).
- ❖ 5. Через 10%-й раствор хлорида натрия массой 400 г пропустили постоянный электрический ток. Объём выделившихся на электродах газов в сумме составил 11,2 л (н. у.). Вычислите: а) массовые доли веществ в растворе после электролиза; б) долю разложившегося хлорида натрия.
- ❖ 6. Через 12%-й раствор нитрата ртути (II) массой 200 г пропустили постоянный электрический ток. Объём выделившегося на аноде кислорода составил 2,24 л (н. у.). Вычислите: а) массовые доли веществ в растворе после электролиза; б) долю разложившегося нитрата ртути.
- ◆ 7. Вычислите массу серебра, выделившегося на катоде при пропускании постоянного электрического тока силой 6 А через раствор нитрата серебра в течение 20 мин.
- ◆ 8. Сколько времени потребуется для полного разложения 1 л воды электрическим током силой 5 А?
- ✱ 9. *Страницы Российской истории химии.* Н.Н. Бекетов.

§ 25. Классификация и номенклатура неорганических веществ

В настоящее время известно более 700 тыс. неорганических веществ. Чтобы разобраться в этом многообразии веществ, требуется их строгая классификация. Классифицировать вещества можно по различным критериям, важнейшими среди которых являются *состав* и *строение*. Рассмотрим более подробно классификацию веществ по их составу.

Классификация неорганических веществ

Все вещества подразделяют на *простые* и *сложные*. Простые вещества образованы одним элементом, сложные — несколькими элементами. Устойчивых элементов в природе чуть более 90, а простых веществ известно более 400, что обусловлено наличием аллотропных модификаций. Схематически классификация неорганических веществ отражена на рисунке 36.

Основные классы неорганических веществ

К основным классам неорганических веществ относят *оксиды*, *основания*, *кислоты* и *соли*. Рассмотрим подробнее вещества основных классов.

Оксиды — соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород в степени окисления –2.

Например, $\overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-2}{\text{O}}$ — оксид кальция, $\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}_3}$ — оксид серы (VI).

Следует различать *оксиды* и *пероксиды*. В составе пероксидов атом кислорода находится в степени окисления –1, атомы кислорода связаны друг

с другом. Например: пероксид водорода $\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{O}}\overset{-1}{\text{O}}\overset{+1}{\text{H}}$, пероксид бария —

$\overset{+2}{\text{Ba}}\overset{-1}{\text{O}}\overset{-1}{\text{O}}$. В оксидах, в отличие от пероксидов, атом кислорода находится в степени окисления –2.

Оксиды бывают несолеобразующие и солеобразующие. Последние, в свою очередь, подразделяются на *основные*, *кислотные* и *амфотерные* (табл. 21).

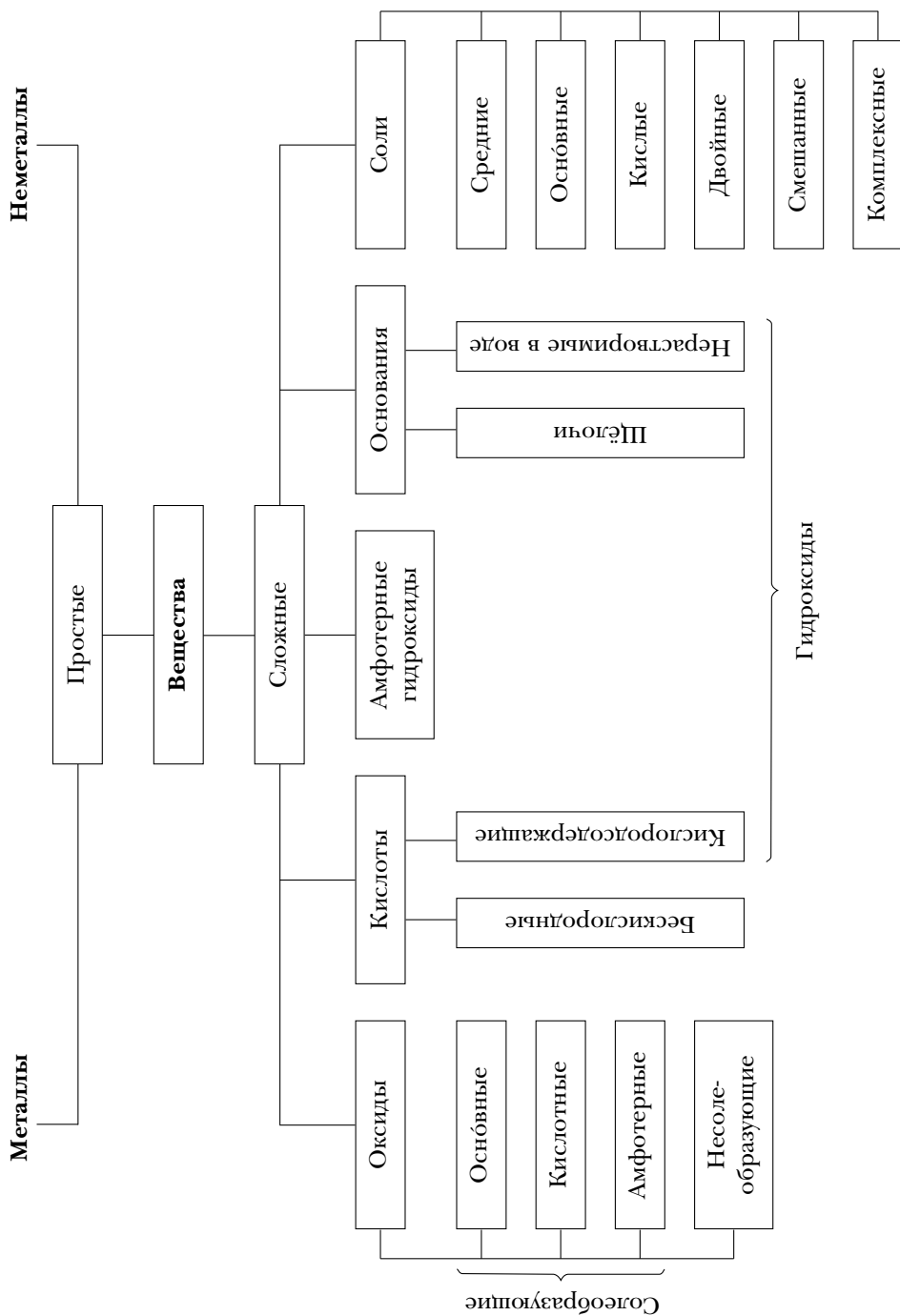


Рис. 36. Классификация неорганических веществ

Таблица 21. Классификация оксидов

Оксиды		
основные	амфотерные	кислотные
Гидраты основных оксидов — <i>основания</i>	Гидраты амфотерных оксидов — <i>амфотерные гидроксиды</i>	Гидраты кислотных оксидов — <i>кислоты</i>
Образованы металлами (степень окисления металла, как правило, равна +1 или +2). +1 +2 +2 Na ₂ O, MgO, MnO	Образованы металлами (степень окисления металла равна +3 или +4). +3 +3 +4 Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , MnO ₂	Образованы: а) неметаллами P ₂ O ₅ , CO ₂ , SO ₃ ; б) металлами (степень окисления металла равна +5, +6, +7). +5 +6 +7 V ₂ O ₅ , CrO ₃ , Mn ₂ O ₇
Исключения: BeO, ZnO, SnO — амфотерные оксиды		

Чтобы дать определения основным, кислотным и амфотерным оксидам, введём понятие «гидраты». Гидраты — продукты соединения с водой, получаемые присоединением воды к данному веществу прямо или косвенно. Гидратами основных оксидов являются *основания*, амфотерных оксидов — *амфотерные гидроксиды*, гидратами кислотных оксидов являются *кислоты*.

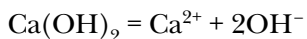
Основные оксиды образованы металлами, причём степень окисления металла в таких оксидах, как правило, равна +1 или +2. Например, Na₂O, MgO, MnO.

В ряде случаев оксиды металлов, в которых степень окисления металла равна +2, являются амфотерными, например BeO, ZnO, SnO, PbO. В то же время некоторые оксиды, в которых степень окисления металла равна +3, являются основными, например оксид иттрия Y₂O₃.

Для *несолеобразующих оксидов* нет соответствующих гидратов, которые являлись бы кислотами или основаниями. Примеры таких оксидов: NO, N₂O, CO, SiO. Они не проявляют ни кислотных, ни основных свойств.

Основания, кислоты и соли являются *электролитами*. Вспомним определение этих веществ с позиций теории электролитической диссоциации (см. § 16).

|| **Основания** — это электролиты, в водных растворах которых находится только один вид анионов — гидроксид-анионы OH⁻.



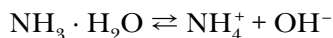
По растворимости в воде основания подразделяют на растворимые (щёлочи) и нерастворимые. Щелочами являются основания, образованные

щелочными и щёлочноземельными металлами: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, Ra(OH)₂. Все остальные основания относятся к нерастворимым (например, Cu(OH)₂, Mn(OH)₂ и т. д.). Малорастворимыми в воде основаниями являются Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, но гидроксид кальция всё-таки относят к щелочам.

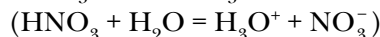
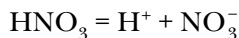
По числу гидроксогрупп в формульной единице основания могут быть однокислотными (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH); двухкислотными (Ba(OH)₂, Mn(OH)₂); трёхкислотными (La(OH)₃) и т. д.

По степени электролитической диссоциации основания подразделяют на сильные и слабые. Сильными основаниями являются щёлочи, например: NaOH, KOH, Ba(OH)₂.

В соответствии с перечисленными характеристиками гидрат аммиака NH₃ · H₂O является растворимым в воде однокислотным слабым основанием:



||| **Кислоты** — это электролиты, в водных растворах которых находится только один вид катионов — катионы водорода H⁺ (катионы гидроксония H₃O⁺).



По отсутствию кислорода в молекуле или по его наличию кислоты могут быть *бескислородными* (HCl, HBr, HI, H₂S, HCN) и *кислородсодержащими* (H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄).

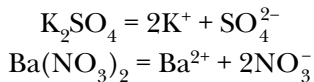
Число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться атомами металлов, определяет основность кислот. Среди них могут быть *одноосновные* (HCl, HBr, HI, CH₃COOH), *двухосновные* (H₂SO₄, H₂SO₃, HOOC—COOH), *трёхосновные* (H₃PO₄, H₃AsO₄) и т. д.

По степени диссоциации различают *сильные* (HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄) и *слабые* (H₂S, H₂SiO₃, H₂CO₃, CH₃COOH) кислоты. Среди кислот встречаются *растворимые* (H₂SO₄, HNO₃, HCl, CH₃COOH) и *нерастворимые* в воде (H₂SiO₃, олеиновая C₁₇H₃₃COOH, стеариновая C₁₇H₃₅COOH и др.). Кислоты бывают *стабильными* (H₂SO₄, HCl, H₃PO₄) и *нестабильными* (H₂CO₃, H₂SO₃, HNO₂). Нестабильные кислоты, как правило, невозможно выделить в свободном состоянии, они существуют только в растворах. Известны также кислоты *летучие* (H₂S, HCl, HNO₃) и *нелетучие* (H₂SO₄, H₃PO₄, H₂SiO₃).

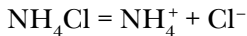
||| **Соли** — это электролиты, в водном растворе которых находятся катионы металлов и анионы кислотного остатка.

Соли по составу можно подразделить на *средние* (нормальные), *основные*, *кислые*, *двойные* и *смешанные*. Особую группу составляют *комплексные соли*.

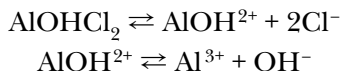
Данное выше определение касается *средних солей*:



В растворах солей аммония содержится катион аммония и анион кислотного остатка:

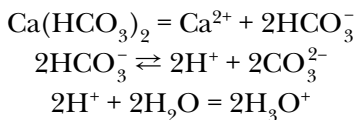


В растворах *основных солей*, кроме катионов металла и анионов кислотного остатка, обнаруживаются ещё гидроксид-анионы OH^- :



Суммарное уравнение: $\text{AlOHCl}_2 = \text{Al}^{3+} + \text{OH}^- + 2\text{Cl}^-$

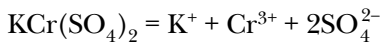
Кислые соли диссоциируют с образованием катионов металла, катионов водорода (гидроксония) и анионов кислотного остатка, например:



Суммарное уравнение: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{CO}_3^{2-}$

В ряде случаев в результате кристаллизации растворов, содержащих смесь солей, не реагирующих друг с другом, образуются *двойные соли*. Например, при кристаллизации смеси сульфатов калия и хрома (III) образуются кристаллы хромокалиевых квасцов $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При упаривании раствора смеси сульфатов аммония и железа (II) образуется *соль Морра* $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Двойные соли — соли, в результате диссоциации которых образуются катионы нескольких металлов (или аммония и катиона какого-либо металла) и анионы одного кислотного остатка. Например, сульфат калия-хрома (III) (хромокалиевые квасцы):

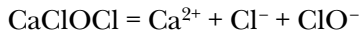


В этих растворах с помощью качественных реакций можно обнаружить все обозначенные в уравнении диссоциации ионы.



Раньше термин **квасцы** относился только к алюмокалиевым квасцам. Их получали из природных минералов, которые римляне называли *alumen*. Если смешать горячие концентрированные растворы сульфата калия и алюминия, а затем полученный раствор охладить, начнут кристаллизоваться квасцы — двойной сульфат калия и алюминия. Квасцы имеют сладковато-кислый вязущий вкус (от польск. *kwas* — «кислота»), отсюда и русское слово *закваска* — вещество, вызывающее кислое брожение. Квасцы с давних времён используются при крашении шерстяной и хлопчатобумажной пряжи и тканей, применяются в кожевенной и фотопромышленности, а также в медицине.

Смешанные соли – соли, в результате диссоциации которых образуются катионы какого-либо металла и анионы нескольких кислотных остатков. Например, хлорид-гипохлорит кальция (хлорная известь):



Номенклатура неорганических веществ



Названия бинарных (состоящих из атомов только двух элементов) соединений образуются из двух слов: корня латинского названия более электроотрицательного элемента с суффиксом **-ид** и названия электроположительного элемента. Например, Ca_3N_2 – нитрид кальция (от латинского названия азота – *nitrogenium*), Al_4C_3 – карбид алюминия (*carboneum* – углерод). Если степень окисления более электроположительного элемента не является постоянной, то она указывается в скобках римской цифрой, например CrCl_3 – хлорид хрома (III).

Названия оксидов образуются из слова «оксид» и названия элемента, образующего оксид. Например, SO_2 – оксид серы (IV).

Названия оснований также образуются из двух частей: *гидроксид* и название металла с указанием его степени окисления в соединении, если она непостоянна. Например, NaOH – гидроксид натрия, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – гидроксид марганца (II).

Основные выводы

1. Вещества подразделяют на простые и сложные. Простые вещества образованы одним элементом, сложные – несколькими элементами.
2. Важнейшие классы сложных неорганических веществ: оксиды, основания, кислоты и соли.
3. Оксиды подразделяют на солеобразующие (основные, кислотные, амфотерные) и несолеобразующие.
4. Кислоты могут быть бескислородными и кислородсодержащими; сильными или слабыми; одно-, двух-, трёхосновными и многоосновными; летучими и нелетучими.
5. Соли бывают средними (нормальными), кислыми, основными, двойными, смешанными.

Ключевые понятия. Оксиды • Пероксиды • Основания • Кислоты • Соли • Классификация неорганических веществ • Номенклатура неорганических веществ

Вопросы и задания

- ◆ 1. Перечислите семь простых веществ, молекулы которых двухатомны. Приведите примеры простых веществ, молекулы которых образованы: а) тремя атомами; б) четырьмя атомами; в) восемью атомами.
- ◆ 2. Дайте названия бинарных соединений, формулы которых записаны ниже:

- а) Na_2O , CaCl_2 , NaI , AlF_3 , PbS , Cu_2S , FeBr_3 , PCl_5 ;
 б) TeO_2 , Cl_2O_7 , H_2O_2 , K_2S , SF_6 , SCl_2 , Ca_3N_2 , NCl_3 , FeI_2 ;
 в) Na_2O_2 , CCl_4 , Al_4C_3 , NaH , Li_2Se , Sr_3P_2 , AsCl_3 , Mg_2Si , BF_3 .

◆ 3. По названиям веществ составьте их формулы и укажите класс:

- | | |
|----------------------|-------------------|
| а) оксид алюминия | в) селенид магния |
| оксид марганца (IV) | нитрид лития |
| оксид марганца (VII) | карбид алюминия |
| оксид ванадия (V) | фосфид кальция |
| оксид железа (III) | сульфид аммония |
- б) оксид вольфрама (VI)
 пероксид натрия
 сульфид алюминия
 иодид калия
 фторид цинка

◆ 4. Дайте названия солей, формулы которых приведены ниже:

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	BaF_2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	NH_4Cl
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	CaSO_3	CaCO_3	Li_2S	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$
BaSO_4	Li_2CO_3	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	K_2SiO_3	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$
BaCO_3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	FeSO_4	Na_2SO_4	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$

◆ 5. По названиям солей (см. перечень ниже) составьте их формулы. Солями каких кислот они являются? Результаты выполнения этого задания представьте в виде таблицы.

Название вещества	Формула вещества	Формула соответствующей кислоты	Название кислоты, которой соответствует соль

- а) сульфат натрия, сульфат алюминия, карбонат калия, нитрат серебра, сульфид серебра, фосфат бария, силикат магния, хлорид меди (II);
 б) нитрат железа (III), сульфат свинца (II), хлорид хрома (III), сульфид калия, сульфит калия, сульфат калия, фосфат алюминия, фосфат кальция, хлорид титана (IV);
 в) сульфид железа (II), сульфат железа (II), сульфит железа (II), сульфат железа (III), сульфид серебра, сульфат меди (II), сульфит калия, сульфат магния, сульфид цинка;
 г) карбонат железа (II), нитрат железа (III), ацетат магния, хлорид бария, бромид калия, иодид натрия, ацетат свинца (II), фосфат калия;
 д) ацетат цезия, нитрит бария, карбонат аммония, хлорат калия, перхлорат калия, селенат натрия, метафосфат натрия.

- ❖ 6. По названиям веществ составьте их формулы и назовите класс, к которому они относятся: гидроксид бария, фторид бария, бромид алюминия, сульфид меди (II), силикат магния, ортофосфат цинка, сульфат свинца (II), гидроксид магния, бромид железа (III), карбонат цезия, декагидрат сульфата натрия, гексагидрат хлорида кальция, дигидрат сульфата кальция.
- ❖ 7. По названиям веществ составьте их формулы и назовите класс, к которому они относятся: цианид аммония, манганат калия, перманганат стронция, хромат бария, дихромат натрия, метафосфат лития, медный купорос, ацетат меди (II), оксалат натрия.
- ◆ 8. Смесь сульфата, нитрата и карбоната натрия массой 62,7 г обработали 49 г 30%-го раствора серной кислоты. При этом выделилось 3,36 л газа (н. у.). Затем к получившемуся раствору прибавили избыток раствора хлорида бария. В результате образовалось 69,9 г осадка. Определите состав исходной смеси в массовых долях.

§ 26. Оксиды

Оксиды и пероксиды могут быть *ионными* и *ковалентными* соединениями. Ионными можно считать практически лишь оксиды щелочных и щёлочноземельных металлов, остальные оксиды — ковалентные соединения с ковалентным полярным типом химической связи. В случае ковалентной связи кристаллическая решётка оксида может быть *атомной* (SiO_2) или *молекулярной* (CO_2 , SO_2 , если рассматривать эти оксиды в твёрдом состоянии).

Физические свойства оксидов

Физические свойства оксидов разнообразны. При обычных условиях оксиды бывают *газообразными* (CO , CO_2 , SO_2 , N_2O , NO , NO_2), *жидкими* (Mn_2O_7 , Cl_2O_7) и *твёрдыми* (Al_2O_3 , CuO , Cr_2O_3 , MgO). Большинство оксидов бесцветны (CO_2 , SO_2) или являются веществами белого цвета (SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , Na_2O), в некоторых случаях оксиды окрашены. Например, окрашены оксиды 3d-элементов: CuO — чёрный, Cr_2O_3 — зелёный, Fe_2O_3 — коричневый.

Химические свойства оксидов

Химические свойства оксидов приведены в таблице 22. Обратим внимание на важнейшие свойства оксидов.

Получение и применение оксидов

Рассмотрим различные методы получения оксидов.

1. Горение простых веществ металлов и неметаллов:



Таблица 22. Химические свойства оксидов

Оснóвные оксиды	Амфотерные оксиды	Кислотные оксиды
1	2	3
1. Реакции с водой		
<p>Оксиды щелочных и щёлочноземельных металлов (Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O, CaO, SrO, BaO) образуют <i>щёлочи</i>:</p> $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$ <p>Другие оснóвные оксиды, реагирующие с водой (La_2O_3), образуют <i>основания</i>:</p> $\text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{La(OH)}_3$	<p>Амфотерные оксиды с водой не реагируют</p>	<p>Кислотные оксиды образуют <i>кислоты</i>:</p> $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$ $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$ $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}_4$ <p><i>Исключение</i>: SiO_2 не реагирует с водой</p>
2. Реакции с кислотами и основаниями (образование солей)		
<p>Реагируют с кислотами с образованием соли и воды:</p> $\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MgO} + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	<p>Реагируют как с кислотами, так и с щёлочами с образованием соли и воды:</p> $\text{ZnO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p>нитрат цинка</p> $\text{ZnO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Образовалась соль, в которой цинк находится в катионной форме.</p> $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{сплав.}} \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p>цинкат натрия</p> $\text{ZnO} + 2\text{OH}^- = \text{ZnO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	<p>Реагируют с основаниями с образованием соли и воды:</p> $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu(OH)}_2 + \text{CO}_2 = (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

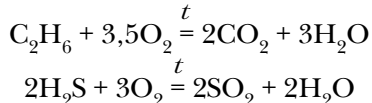
1	2	3
	Образовалась соль, в которой цинк находится в анионной форме, т. е. входит в состав аниона кислотного остатка	
<p>Основны́е и кислотные оксиды реагируют друг с другом с образованием солей:</p> $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ $3\text{BaO} + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Na}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{NaNO}_3$		



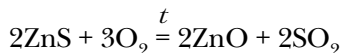
(молекула оксида фосфора (V) P_2O_5 существует в форме димера P_4O_{10}).

Непосредственно реакцией с кислородом нельзя получить оксиды благородных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), галогенов (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), золота и платины.

2. Горение сложных веществ:

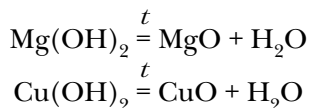


В результате окислительного обжига сульфидов образуются, как правило, смеси оксидов:

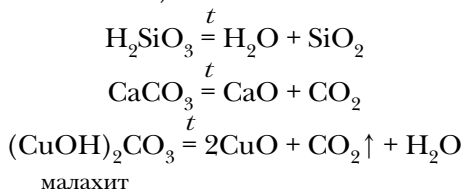


3. Термическое разложение некоторых сложных веществ.

а) разложение оснований нерастворимых в воде или амфотерных гидроксидов:



б) разложение некоторых кислот и солей, например карбонатов (кроме карбонатов щелочных металлов):



или нитратов металлов, расположенных в ряду напряжений металлов от магния Mg до ртути Hg:



Применение наиболее распространённых оксидов приведено в таблице 23.

Таблица 23. Применение важнейших оксидов

Формула оксида	Название оксида	Области применения
CaO	Оксид кальция (негашёная известь)	Для получения гашёной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ используют в строительстве
Fe_2O_3	Оксид железа (III)	Для восстановления металлов в металлургии
Fe_3O_4	Оксид железа (II, III) (железная окалина)	
MnO_2	Оксид марганца (IV) (диоксид марганца, пиролюзит)	Используется в качестве катализатора в органических и неорганических реакциях, а также как кормовая добавка
CO_2	Оксид углерода (IV) (углекислый газ)	Для газирования воды, тушения пожаров, получения «сухого льда» — твёрдого CO_2
SO_2	Оксид серы (IV) (сернистый газ)	Для обработки помещений (дезинфекции), для уничтожения насекомых (дезинсекции)
SO_3	Оксид серы (VI) (серный ангидрид)	Для получения серной кислоты
P_2O_5	Оксид фосфора (V) (фосфорный ангидрид)	Используют как осушитель, так как он активно поглощает воду
As_2O_3	Оксид мышьяка (III) («белый мышьяк»)	Применяют в стоматологии
SiO_2	Оксид кремния (IV) (кварц, кремнезём)	Для изготовления кварцевого стекла, при получении кремния
ZnO	Оксид цинка	Входит в состав белой краски «цинковые белила»
Cr_2O_3	Оксид хрома (III)	Входит в состав зелёной краски «крон зелёный»

Основные выводы

1. Большинство кислотных оксидов реагирует с водой с образованием соответствующих кислот. Оксиды щелочных и щёлочноземельных металлов реагируют с водой с образованием щелочей, остальные основные оксиды и амфотерные оксиды с водой не реагируют.
2. Основные оксиды реагируют с кислотами и кислотными оксидами, а кислотные — с основаниями и основными оксидами с образованием солей.

Ключевые понятия. Оксиды основные, кислотные, амфотерные • Свойства оксидов • Получение и применение оксидов

Вопросы и задания

- ◇ 1. Из списка элементов выберите те, атомы которых образуют основные оксиды: кальций, хлор, азот, натрий, углерод, кремний, медь. Напишите формулы этих оксидов.
- ❖ 2. Некоторый металл образует ряд оксидов, среди которых MO_3 , MO и M_2O_3 . Укажите, какой характер (основный, кислотный, амфотерный) имеет каждый из оксидов. О каком металле (М) идёт речь? Приведите несколько аналогичных примеров.
- ❖ 3. Из списка оксидов выберите те, которые реагируют с водой, и напишите уравнения реакций: оксид кальция, оксид серы (VI), оксид серебра, оксид алюминия, оксид фосфора (V), оксид железа (II).
- ❖ 4. С какими из перечисленных веществ взаимодействует оксид меди (II): вода, оксид азота (V), соляная кислота, оксид бария, серная кислота, гидроксид натрия? Запишите уравнения возможных реакций.
- ❖ 5. С какими из перечисленных веществ взаимодействует оксид углерода (IV): вода, гидроксид калия, соляная кислота, оксид магния, оксид серы (IV), азотная кислота? Запишите уравнения возможных реакций.
- ❖ 6. В лаборатории имеется набор реактивов: гидроксид натрия, серная кислота, оксид натрия, оксид кремния (IV). Напишите уравнения возможных реакций, протекающих между данными веществами попарно.
- ❖ 7. Запишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность: а) оксида цинка; б) оксида алюминия; в) оксида бериллия.
- ❖ 8. Рассчитайте, хватит ли для получения 23,2 г железной окалины Fe_3O_4 : а) 16,8 г железа; б) 22,4 г железа; в) 11,2 г железа; г) 5 л (н. у.) кислорода.
- ◆ 9. Для полного сгорания 14 г некоторого простого вещества потребовалось 11,2 л (н. у.) кислорода. В полученном оксиде элемент, который образовывал исходное простое вещество, имеет степень окисления +4. О каком элементе и о каком простом веществе идёт речь?

§ 27. Основания

Одна из классификаций оснований связана с их растворимостью в воде. Среди них выделяют две группы: *растворимые* (гидроксиды щелочных и щёлочноземельных металлов) и *нерастворимые*.

Физические свойства

Гидроксиды щелочных металлов (NaOH, KOH и др.) — при обычных условиях твёрдые белые кристаллические вещества, гигроскопичные, мыльные на ощупь, очень хорошо растворимы в воде (процесс их растворения — экзотермический), легкоплавки ($t_{\text{пл}}(\text{NaOH}) = 320^\circ\text{C}$). Гидроксиды щёлочноземельных металлов ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$) — белые порошкообразные вещества, гораздо менее растворимы в воде по сравнению с гидроксидами щелочных металлов. Нерастворимые в воде основания ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др.) обычно образуются в реакциях ионного обмена в виде гелеобразных осадков, разлагающихся при длительном хранении. Например, гидроксид меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — синий студенистый осадок, который разлагается на оксид меди (II) CuO и воду при нагревании.

Химические свойства оснований

Говоря о химических свойствах оснований, мы прежде всего рассматриваем те свойства, которые обусловлены наличием в растворе ионов OH^- . Напомним, что ионы OH^- в растворе можно обнаружить кислотно-основными индикаторами (табл. 24).

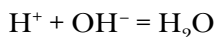
Таблица 24. Окраска кислотно-основных индикаторов в различных средах

Индикатор	Окраска индикатора		
	в кислой среде	в нейтральной среде	в щелочной среде
Лакмус	Красная	Фиолетовая	Синяя
Метиловый оранжевый	Красная	Оранжевая	Красная
Фенолфталеин	—	—	Малиновая

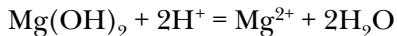
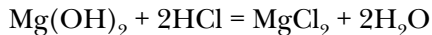
Основания реагируют со многими неорганическими и органическими веществами. Рассмотрим важнейшие реакции оснований.

Реакции с неорганическими веществами

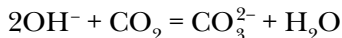
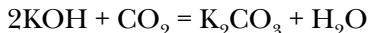
1. Реакция с **кислотами** происходит с образованием соли и воды. Реакция растворимых оснований с сильными кислотами называется *реакцией нейтрализации*. Её сокращённое ионное уравнение:



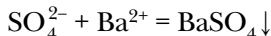
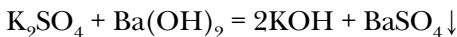
С кислотами также реагируют и нерастворимые в воде основания:



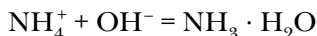
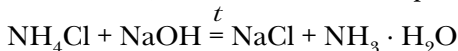
2. Реакция с **кислотными оксидами** с образованием соли и воды:



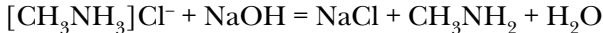
3. Щёлочи реагируют с **растворами солей**, если в результате реакции один из продуктов выпадает в осадок (т. е. если образуется нерастворимое соединение):



4. Щёлочи реагируют с **солями аммония** с образованием аммиака. В таких реакциях получается, что более сильное основание — щёлочь — вытесняет слабое основание — аммиак (это *качественная* реакция на ион NH_4^+):



Аналогичные реакции происходят и при взаимодействии щелочей с солями органических аминов:



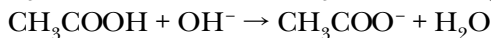
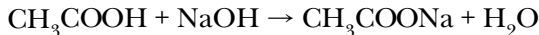
хлорид метиламмония

метиламин

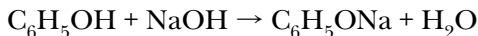
Реакции с органическими соединениями

Щёлочи также реагируют со многими органическими соединениями.

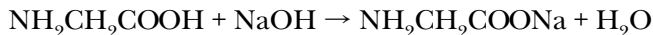
1. С карбоновыми кислотами:



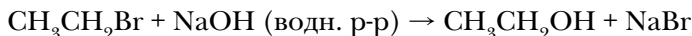
2. С фенолами:



3. С аминокислотами:

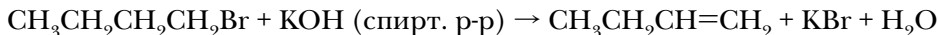


4. С алкилгалогенидами:

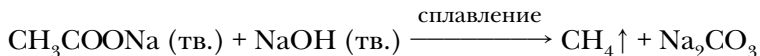


этанол

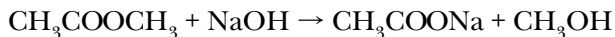
Если в такой реакции использовать не водный, а спиртовой раствор щёлочи, то происходит дегидрогалогенирование и образуются алкены:



5. Сплавление щелочей с солями карбоновых кислот:

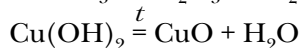
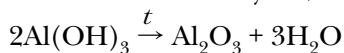


6. При щелочном гидролизе сложных эфиров образуются спирты и соли карбоновых кислот:



Разложение при нагревании

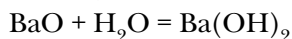
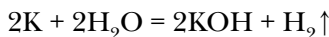
Нерастворимые основания (как и амфотерные гидроксиды) разлагаются при нагревании с образованием соответствующего оксида и воды:



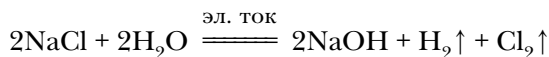
Получение и применение оснований

Щёлочи можно получить в результате одного из следующих процессов.

1. Взаимодействием щелочных и щёлочноземельных металлов или их оксидов с водой:

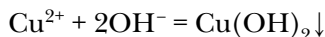
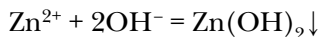
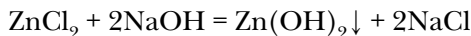


2. Электролизом растворов солей щелочных и щёлочноземельных металлов. Например, гидроксид натрия получают электролизом раствора поваренной соли NaCl:



(Подробнее процессы, происходящие в ходе электролиза раствора галогенида щелочного металла, рассмотрены в § 24.)

3. Реакцией растворов солей с щелочами (реакцией ионного обмена) получают нерастворимые в воде основания и амфотерные гидроксиды:



Щёлочи применяются в производстве бесцементных бетонов, в бытовой химии, при варке сульфатной целлюлозы и для других технических целей.

Основные выводы

1. Основания реагируют с кислотами и с кислотными оксидами с образованием солей. Щёлочи также образуют соли в реакциях с амфотерными оксидами; нерастворимые в воде основания разлагаются при нагревании.

- Щёлочи можно получить при взаимодействии щелочных или щёлочноземельных металлов и их оксидов с водой, при электролизе растворов галогенидов щелочных или щёлочноземельных металлов.
- Нерастворимые в воде основания получают при взаимодействии растворов солей с щелочами.

Ключевые понятия. Основания растворимые, нерастворимые, амфотерные
• Свойства оснований • Получение и применение оснований

Вопросы и задания

- Из списка оснований выберите те, которые разлагаются при нагревании: гидроксид железа (III), гидроксид бария, гидроксид цинка, гидроксид свинца (II), гидроксид натрия. Напишите уравнения реакций.
- Выберите вещества, с которыми реагирует гидроксид натрия, и составьте уравнения реакций, указав условия их проведения: хлорид железа (III), оксид азота (V), сульфид меди (II), ортофосфорная кислота, ацетат натрия, щавелевая кислота, сульфат аммония, бутилбромид, бензол, фенол, этиловый спирт, анилин, этилацетат, оксид цинка, глицин.
- Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить:
а) гидроксид бария; б) гидроксид свинца (II).
- Напишите уравнения реакций, которые могут протекать между гидроксидом калия, серной кислотой и оксидом фосфора (V), взятыми попарно.
- К 196 г раствора серной кислоты добавили стехиометрическое количество гидроксида натрия. В результате реакции образовался 71 г сульфата натрия. Вычислите массовую долю серной кислоты в исходном растворе.
- Смешали 80 г 10%-го раствора гидроксида натрия и 14,6 г 25%-го раствора соляной кислоты. Вычислите: а) массу образовавшейся соли; б) массовую долю соли в образовавшемся растворе; в) массу оставшегося в избытке реагента; г) массовую долю оставшегося в избытке реагента в растворе.
- В стакан с 200 г 10%-го раствора гидроксида натрия опустили кусочек натрия массой 2,3 г. Вычислите массовую долю гидроксида натрия в растворе после реакции.
- При взаимодействии с водой 3,48 г некоторого вещества X, образованного атомами двух элементов второго периода периодической системы, после кипячения было получено 2,24 л газа, а раствор при добавлении фенолфталеина окрасился в малиновый цвет. Как можно получить вещество X? Может ли существовать другое соединение такого же качественно-го, но иного количественного состава?

§ 28. Кислоты

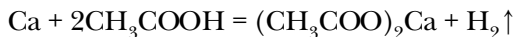
Кислоты, как правило, вещества *молекулярного строения*. Атомы в молекулах кислот связаны ковалентными полярными химическими связями. Чем более поляризована связь между атомом водорода, способным отщепляться в виде катиона водорода H^+ (H_3O^+), и атомом какого-либо другого элемента, тем легче происходит диссоциация по гетеролитическому пути и тем больше в растворе находится катионов водорода (катионов гидроксония).

Химические свойства кислот

Говоря о химических свойствах кислот, мы прежде всего рассматриваем те, которые обусловлены наличием в растворе ионов H^+ (H_3O^+). Напомним, что их присутствие можно обнаружить с помощью кислотно-основных индикаторов (см. табл. 22).

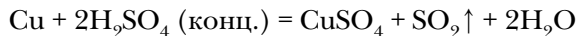
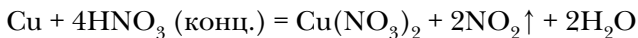
Рассмотрим общие свойства кислот.

1. Кислоты реагируют с **металлами**. Металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений металлов (см. § 23) до водорода (H_2), вытесняют его из растворов кислот. Происходит реакция замещения, образуется соль и водород. Приведём уравнение реакции кальция с уксусной кислотой:

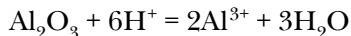
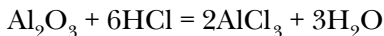
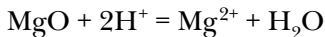
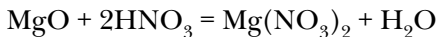


Металлы, расположенные в ряду напряжений после водорода, с кислотами, окисляющими их с участием иона H^+ (H_3O^+), *не реагируют*.

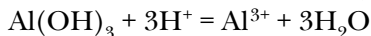
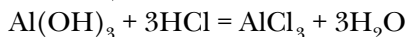
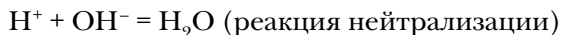
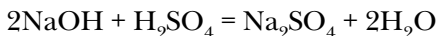
С концентрированной серной и азотной кислотами реакции идут за счёт аниона кислотного остатка; водород в этих случаях не выделяется:



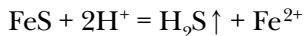
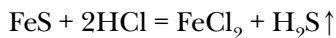
2. Кислоты реагируют с **основными** и **амфотерными оксидами** с образованием соли и воды:



3. Кислоты реагируют с **основаниями** и с **амфотерными гидроксидами** с образованием соли и воды:



4. Сильные кислоты реагируют с **солями слабых кислот**. Например, сильная соляная кислота HCl вытесняет слабую сероводородную кислоту H₂S:



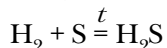
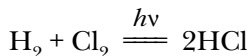
Более летучие кислоты могут быть вытеснены из солей менее летучими. Так, концентрированная H₂SO₄ вытесняет при нагревании более летучую азотную кислоту HNO₃, хотя обе кислоты — сильные. В растворе такая реакция не происходит.



Аналогично получают соляную, плавиковую (HF), ортофосфорную кислоты.

Получение кислот

Многие бескислородные кислоты, состоящие из атомов двух элементов, могут быть получены синтезом из простых веществ с последующим растворением в воде получившихся газов:



Кислородсодержащие кислоты (кроме кремниевой кислоты) получают гидратацией соответствующих кислотных оксидов:



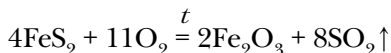
Промышленное получение важнейших кислот

Рассмотрим реакции, которые лежат в основе промышленного получения важнейших кислот — *серной* и *азотной*.

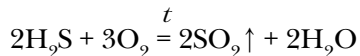
Серная кислота. Эта кислота является одним из главных продуктов химической промышленности. Основные области её применения: производство минеральных удобрений, получение других кислот и солей, очистка нефтепродуктов, металлургия, производство красителей, пластмасс, волокон, фармацевтическая промышленность.

Сырьём для производства серной кислоты являются: сера, сульфидные руды (например, пирит FeS₂) или сероводород H₂S. Получение серной кислоты *контактным способом* осуществляется в несколько стадий.

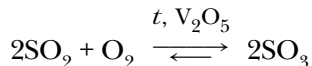
- Получение оксида серы (IV). Эта стадия производства заключается в обжиге пирита (проводится при температуре около 800 °C):



или сжигании сероводорода:



- Каталитическое окисление оксида серы (IV) в оксид серы (VI):



Реакция обратимая, экзотермическая, идёт в присутствии катализатора оксида ванадия V_2O_5 при температуре 450°C .

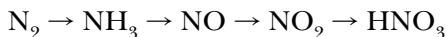
- Поглощение SO_3 водой:



В промышленности для этой реакции используют концентрированную H_2SO_4 , при этом образуется *олеум** $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$, разбавлением которого получают концентрированную серную кислоту.

Азотная кислота. Мировое производство азотной кислоты достигает десятков миллионов тонн в год. Она применяется для получения минеральных удобрений, синтеза взрывчатых веществ и волокон, красителей и лекарств, для травления металлов.

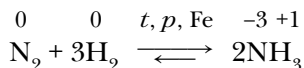
Промышленное получение азотной кислоты основано на следующей схеме синтеза:



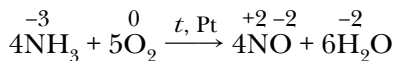
Исходным сырьём служит азот воздуха.

Производство азотной кислоты включает в себя следующие стадии.

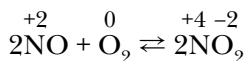
- Синтез аммиака:



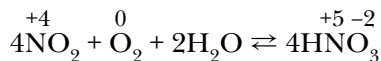
- Каталитическое окисление аммиака до оксида азота (II) NO:



- Окисление NO кислородом воздуха до оксида азота (IV) NO_2 :



- Растворение NO_2 в воде в присутствии избытка кислорода:



* *Олеум* – раствор SO_3 в безводной (100%-й) серной кислоте.

Основные выводы

1. Кислоты, окисляющие металлы с участием ионов H^+ , реагируют с металлами, расположенными в электрохимическом ряду напряжений металлов до водорода.
2. Кислоты реагируют с основными и амфотерными оксидами, с гидроксидами, а также с солями.
3. Бескислородные кислоты получают синтезом из простых веществ, а кислородсодержащие — взаимодействием кислотных оксидов с водой. Способ получения кислоты зависит от её состава и свойств.

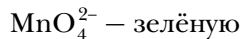
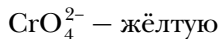
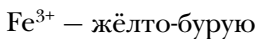
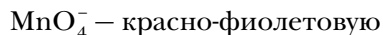
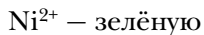
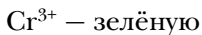
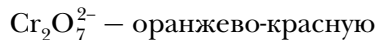
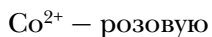
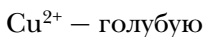
Ключевые понятия. Химические свойства кислот • Получение кислот

Вопросы и задания

- ◇ 1. С какими из перечисленных металлов реагирует разбавленная серная кислота: олово, магний, медь, алюминий, железо? Запишите уравнения возможных реакций.
- ❖ 2. Даны вещества: оксид фосфора(V), гидроксид калия, азотная кислота, оксид кальция. Напишите уравнения возможных реакций между данными веществами, взятыми попарно.
- ❖ 3. Смешали 102,46 мл 16%-го раствора гидроксида натрия (плотность раствора 1,22 г/мл) и 305,83 мл 5%-го раствора азотной кислоты (плотность раствора 1,03 г/мл). Вычислите: а) массу образовавшейся соли; б) массовую долю этой соли в растворе; в) массовую долю реагента, оставшегося в растворе после реакции.
- ❖ 4. В лаборатории потерялась этикетка от сосуда, в котором находится некий чёрный порошок. Проводя исследование, лаборант обработал порцию данного вещества серной кислотой. При этом порошок растворился, а раствор приобрёл синюю окраску. Предположите, какое вещество было в сосуде. Напишите уравнение реакции, осуществлённой лаборантом.
- ❖ 5. Через 400 г раствора серной кислоты с массовой долей 42,875 % пропустили оксид серы(IV). При этом раствор поглотил 28 л газа (н. у.). Определите массовую долю вещества в образовавшемся растворе.
- ◆ 6. Смесь магния, железа и алюминия массой 8,9 г обработали без нагревания концентрированной азотной кислотой. После этого масса твёрдого вещества составила 4,1 г. Остаток обработали концентрированным раствором щёлочи, в котором не растворилось 1,4 г вещества. Определите количественный состав исходной смеси.

§ 29. Соли

При обычных условиях все соли – твёрдые вещества. Многие не имеют цвета, но некоторые ионы придают солям характерную окраску:



Растворимость солей различна. Практически все нитраты, соли натрия, калия, рубидия, цезия и аммония (NH_4^+) растворимы. Среди сульфидов и фосфатов растворимы только фосфаты и сульфиды щелочных металлов.

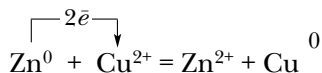
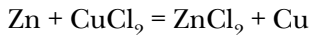
Напомним, что среди солей различают соли средние, кислые и основные.

Кислые соли, как правило, растворимы лучше соответствующих им средних. Так, например, гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ растворим в воде, в то время как карбонат кальция CaCO_3 практически нерастворим.

Средние соли

Химические свойства средних солей. Средние соли реагируют с простыми и сложными веществами.

1. Соли взаимодействуют с металлами. Более активные металлы (более активные восстановители) вытесняют менее активные из растворов их солей:

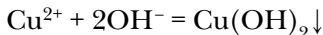
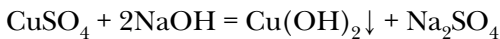


В этом примере ионы меди Cu^{2+} являются *окислителем*, а Zn^0 — *восстановителем*. Активность металла определяется его положением в *электрохимическом ряду напряжений металлов* (см. § 24).

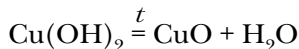
Щелочные (Li, Na, K, Rb, Cs) и щёлочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba) реагируют с растворами солей иначе. Сначала щелочной или щёлочноземельный металл реагирует с водой, при этом активно выделяется водород:



Образовавшаяся щёлочь реагирует с раствором соли:

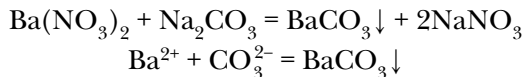


Так как в ходе первой реакции выделяется достаточное количество тепла, далее возможно разложение гидроксида меди(II) с образованием соответствующего оксида:

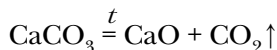


2. Растворы солей реагируют со **щелочами и кислотами** (см. § 27, 28).

3. Растворы солей реагируют **друг с другом**, если в результате реакции выпадает осадок (образуется нерастворимая соль):

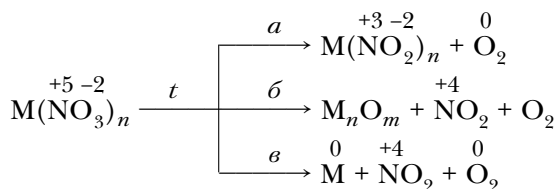


4. Некоторые соли **разлагаются при нагревании**. Как правило, при нагревании разлагаются соли летучих кислот. Например, карбонаты (кроме карбонатов щелочных металлов) разлагаются с образованием углекислого газа и оксида металла:



Особого внимания заслуживает окислительно-восстановительная реакция *термического разложения нитратов*. Нитраты разлагаются при нагревании, при этом происходит внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция. Азот в высшей положительной степени окисления (+5) является окислителем по отношению к кислороду O^{-2} .

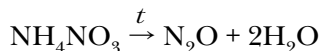
Приведём общую схему разложения нитратов при нагревании:



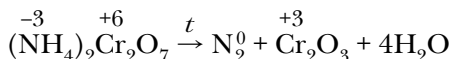
Нитраты щелочных и щёлочноземельных металлов (кроме Li) разлагаются по схеме «а» с образованием соответствующих нитритов и кислорода. При температуре выше 500 °С нитриты тоже разлагаются на оксиды, азот и кислород.

Нитраты металлов, расположенных в электрохимическом ряду напряжений металлов от Mg до Cu включительно, и нитрат Li разлагаются в соответствии со схемой «б», образуются: оксид металла, оксид азота (IV) и кислород. Нитраты металлов, расположенных в электрохимическом ряду напряжений металлов правее Cu, разлагаются по схеме «в». Термической диссоциации также подвергаются все соли аммония.

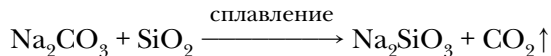
Нагревание нитрата аммония NH_4NO_3 приводит к образованию оксида азота (I) и воды:



Если анион в составе соли аммония обладает выраженной окислительной способностью, то происходит внутримолекулярное окисление-восстановление:



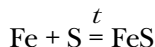
5. Соли реагируют с **оксидами** в том случае, если оксид, соответствующий менее летучей кислоте, при сплавлении с солью вытесняет оксид, соответствующий более летучей кислоте. Обратная реакция не идёт.



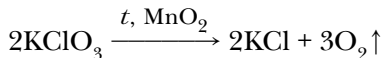
6. Некоторые соли подвергаются **гидролизу** в водных растворах, взаимодействуя с водой (см. § 19).

7. Расплавы и растворы солей подвергаются **электролизу** – разложению под действием электрического тока (см. § 24).

Получение средних солей. Многие из основных методов получения средних солей были нами рассмотрены в § 26–28. Кроме них, соли можно получить реакцией металла с неметаллом (получение солей бескислородных кислот):

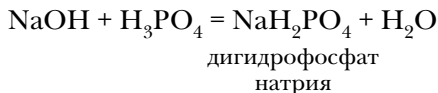
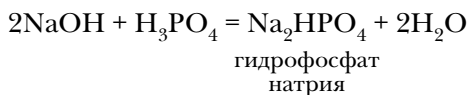


Некоторые средние соли получают реакцией разложения (MnO_2 – катализатор):



Кислые соли могут быть получены следующими способами.

1. Неполная нейтрализация многоосновных кислот:



2. Взаимодействие средних солей с соответствующими нелетучими кислотами (чаще всего используется концентрированная серная кислота) при нагревании:



Кислые соли получают при реакции карбонатов с угольной кислотой:



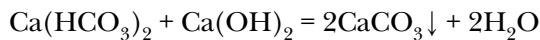
(Помутневшая при пропускании углекислого газа известковая вода становится прозрачной при его избытке, CaCO_3 постепенно исчезает, так как образуется хорошо растворимый гидрокарбонат кальция.)

Особенности химических свойств кислых солей. Рассмотрим особенности химических свойств кислых солей.

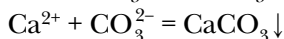
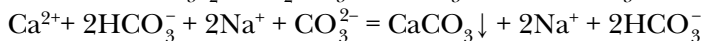
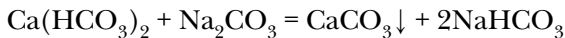
1. Кислые соли нестабильных кислот *разлагаются при нагревании* с образованием средних солей:



2. Кислую соль можно *перевести в среднюю* при взаимодействии с эквивалентным количеством щёлочи:



3. Кислые соли вступают в такие же реакции, что и средние. Например, в реакции солей друг с другом:



Некоторые представители класса солей приведены в таблице 25.

Таблица 25. Формулы и тривиальные названия представителей класса солей

Формула соли	Название	Формула соли	Название
NaCl	Поваренная соль	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Гипс
Na_2CO_3	Кальцинированная сода	$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Алебастр
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Кристаллическая сода	MgCO_3	Магнезит
NaNO_3	Чилийская селитра	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Английская соль
Na_2SiO_3	Силикатный клей	NH_4Cl	Нашатырь
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Глауберова соль	NH_4NO_3	Аммиачная селитра
KMnO_4	Перманганат калия (марганцовка)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Медный купорос
K_2CO_3	Поташ	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	Малахит
KNO_3	Калийная селитра (входит в состав пороха)	AgNO_3	Ляпис
KClO_3	Бертолетова соль	HgCl_2	Сулемеа
CaCl_2	Хлористый кальций	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Железный купорос
CaCO_3	Известняк, мел, мрамор, кальцит	KNO_3	Индийская селитра

Основные выводы

1. Соли реагируют с металлами, при этом металл, вступающий в реакцию, может восстанавливать ионы другого металла в растворе соли; с кислотами (сильная или нелетучая кислота вытесняет слабую или летучую), с другими солями и с щелочами.
2. Двух- и многоосновные кислоты могут образовывать кислые соли.
3. Соли могут реагировать друг с другом.

Ключевые понятия. Химические свойства солей • Особенности кислых солей
• Термическое разложение нитратов

Вопросы и задания

- ◇ 1. С растворами каких из перечисленных солей реагирует цинк: сульфат калия, нитрат меди (II), хлорид магния, нитрат серебра, хлорид ртути (II)? Запишите уравнения возможных реакций.
- ◇ 2. Что произойдёт, если в раствор сульфата меди (II) внести кусочек натрия? Запишите уравнения возможных реакций.
- ❖ 3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения веществ:
 - а) калий → гидроксид калия → карбонат калия → нитрат калия → сульфат калия;
 - б) цинк → хлорид цинка → гидроксид цинка → оксид цинка → нитрат цинка;
 - в) медь → оксид меди (II) → сульфат меди (II) → гидроксид меди (II) → оксид меди (II) → хлорид меди (II);
 - г) углерод → углекислый газ → карбонат натрия → карбонат кальция → углекислый газ;
 - д) водород → вода → гидроксид натрия → карбонат натрия → нитрат натрия;
 - е) сера → сероводород → сульфид натрия → сульфид железа (II) → сероводород.
- ❖ 4. В трёх пробирках без этикеток находятся растворы карбоната натрия, сульфата натрия, нитрата натрия. Как химическим путём распознать, какое вещество находится в каждой из пробирок?
- ❖ 5. Предложите способ получения: а) карбоната натрия из гидрокарбоната натрия; б) гидрокарбоната натрия из карбоната натрия; в) карбоната натрия из гидроксида натрия; г) гидрокарбоната натрия из гидроксида натрия.
- ❖ 6. К 49 г раствора серной кислоты добавили эквимолярное количество раствора хлорида бария. В результате реакции образовалось 23,3 г соли. Вычислите массовую долю серной кислоты в исходном растворе.
- ❖ 7. Смешали 662 г 25%-го раствора нитрата свинца (II) и 150 г 50%-го раствора иодида натрия. Вычислите: а) массу образовавшегося осадка; б) мас-

су образовавшейся соли в растворе; в) массовую долю соли в растворе; г) массу реагента, оставшегося после реакции; д) его массовую долю в растворе.

- ◆ 8. Как получить нитрат железа (III), используя в качестве исходного сырья железные гвозди, минеральные удобрения и отработанные аккумуляторы любого типа?

§ 30. Комплексные соединения

Состав и строение комплексных соединений

Существуют соединения, похожие по составу на двойные соли, которые в отличие от них имеют ряд особенностей. Например, вещество с историческим названием «красная кровяная соль», состав которого можно выразить формулой $K_3[Fe(CN)_6]$. Можно было бы записать формулу этого вещества как формулу двойной соли $3KCN \cdot Fe(CN)_3$ — цианид железа (III) — калия. В этом случае в растворе красной кровяной соли мы должны были бы обнаружить с помощью качественных реакций ионы K^+ , Fe^{3+} и CN^- . На самом деле в растворе можно идентифицировать только ионы K^+ , а ионы Fe^{3+} и CN^- обнаружить не удаётся! Почему?

Можно предположить, что все ионы CN^- прочно связаны с ионами Fe^{3+} . Тогда в растворе должен существовать ион $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Действительно, наличие такого иона в растворе доказано химическими и физико-химическими методами. Его строение объясняется с позиций *координационной* теории А. Вернера*.

Соединения, подобные красной кровяной соли, называют *комплексными*, или координационными. В комплексном соединении имеется центральный атом или ион металла — *комплексообразователь*. В красной кровяной соли это ион Fe^{3+} . Вокруг комплексообразователя координируются анионы или нейтральные молекулы — лиганды (от лат. *ligare* — «связывать»). Комплексообразователь связан с лигандами ковалентными связями. Лиганд занимает около центрального атома *координационное место* (позицию). Число координированных вокруг комплексообразователя лигандов называют *координационным числом*. Совокупность иона металла и окружающих его лигандов называется *внутренней сферой комплекса*. При написании формулы комплексного соединения внутренняя сфера заключается в квадратные скобки. Атомы или ионы, которые не входят во внутреннюю сферу комплекса, образуют *внешнюю сферу*.

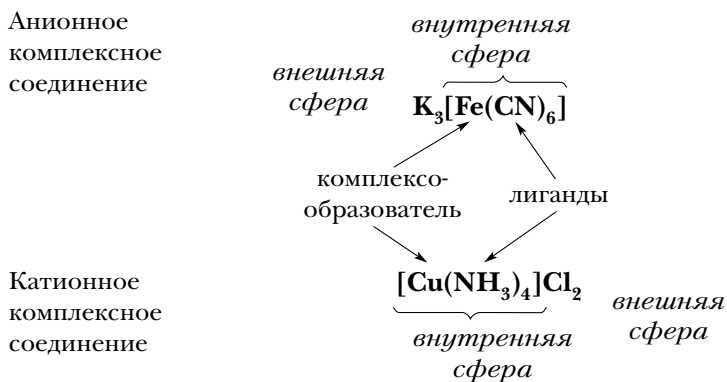
* *Координация* (от лат. *co* — «вместе», *ordinatio* — «упорядочение») — дословно означает совместное упорядочение. В химии «координировать» употребляется в значении «располагать около координационного центра».

В зависимости от заряда внутренней сферы комплексные соединения подразделяются на *анионные*, *катионные* и *нейтральные* комплексные соединения.

На основе представлений о строении комплексных соединений можно дать следующее определение этих систем.

Комплексные соединения — соединения, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома (акцептора электронов), окружённого лигандами (донорами электронов).

В качестве примера рассмотрим два комплексных соединения: красную кровяную соль $K_3[Fe(CN)_6]$ и медно-аммиачный комплекс $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$:



Комплексными могут быть также соединения без внешней сферы, например *соль Пейроне*: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — дихлородиаминоплатина (II). В ней координационное число платины — 4. Это соединение применяется в неорганическом синтезе, а его *цис*-изомер при лечении онкологических заболеваний.

Наиболее часто встречаются комплексные соединения с координационными числами 4 и 6. Расположение лигандов в таких комплексах бывает различно (рис. 37).

Существуют лиганды, которые занимают не одно, а два и более координационных мест. Число связей, образуемых лигандом с комплексообразователем, называют **дентатностью лиганда** (от лат. *dentatus* — «зубчатый»). Монодентатные лиганды образуют только одну связь с комплексообразователем и занимают одно координационное место (H_2O , OH^- , NH_3 , CN^- , Cl^- и др.). Бидентатные лиганды образуют две связи с комплексообразователем и занимают два координационных места (например, диметилглиоксим). Существуют тридентатные, тетрадентатные, полидентатные (и т. д.) лиганды.

Заряды комплексных ионов равны алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Заряд $[Fe(CN)_6]^{3-}$ определяется по сумме зарядов ионов: $(+3) + (-6) = -3$.

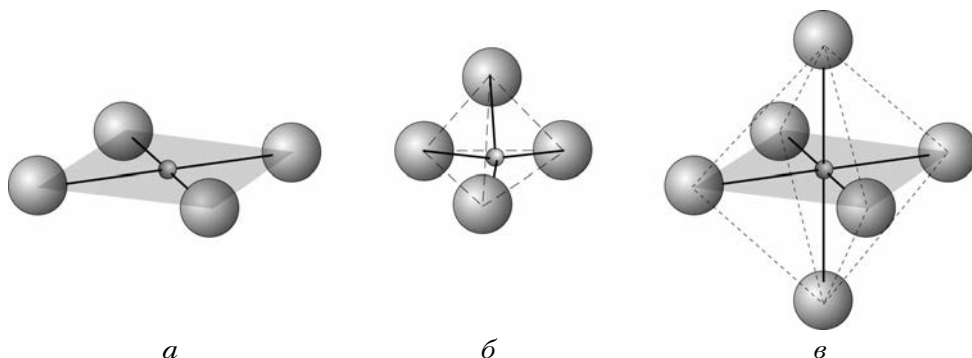


Рис. 37. Пространственное строение комплексных соединений:
a – плоскостной квадратный комплекс (координационное число 4);
б – тетраэдрический комплекс (координационное число 4);
в – октаэдрический комплекс (координационное число 6)

Если в качестве лигандов выступают нейтральные молекулы, их присутствие не отражается на заряде комплекса. Например, заряд иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ является равным заряду Cu^{2+} иона, т. е. комплексообразователя.

Заряд комплекса можно также определить по составу внешней сферы. Определив заряд комплексного иона, легко найти степень окисления металла-комплексообразователя.

Например, в соединении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жёлтая кровяная соль) заряд внешней сферы равен +4, следовательно, внутренняя сфера имеет заряд –4. Соединение в целом электронейтрально. Заряд иона CN^- равен –1, во внутренней сфере имеется 6 ионов CN^- , следовательно, металл-комплексообразователь имеет заряд, равный 2^+ .

Номенклатура комплексных соединений



При составлении названия комплексного соединения его формулу читают справа налево. Рассмотрим конкретные примеры.

Анионные комплексы	Катионные комплексы
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ – нитрат тетраамминмеди (II)
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоалюминат натрия	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ – бромид гексааквахрома (III)
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – гексанитрокобальтат (III) натрия	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – гидроксид диамминсеребра (I)

В названиях комплексных соединений число одинаковых лигандов указывают числовыми приставками, которые пишут слитно с названиями лигандов: 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса, 7 — гепта, 8 — окта.

Названия отрицательно заряженных лигандов, анионов различных кислот состоят из полного названия (или корня названия) аниона и окончания с гласной буквой **-о**. Например:

I^- иодо-

H^- гидридо-

CO_3^{2-} карбонато-

Некоторые анионы, выполняющие роль лигандов, имеют *специальные названия*: OH^- (гидроксо-); S^{2-} (тио-); CN^- (циано-); NO^- (нитрозо-); NO_2^- (нитро-).

В названиях нейтральных лигандов обычно специальные приставки не используются, например: N_2H_4 — гидразин, C_2H_4 — этилен, C_5H_5N — пиридин.

По традиции оставлены специальные названия у небольшого числа лигандов: H_2O — аква, NH_3 — аммин, CO — карбонил, NO — нитрозил.

Названия положительно заряженных лигандов оканчиваются на **-ий**: NO^+ — нитрозий, NO^{2+} — нитроиллий и т. д.

Если атомы элемента, являющегося комплексообразователем, входят в состав комплексного аниона, то к корню названия элемента (русского или латинского) добавляется суффикс **-ат** и в скобках указывается степень окисления элемента-комплексообразователя (примеры приведены в таблице выше). Если атомы элемента, являющегося комплексообразователем, входят в состав комплексного катиона или нейтрального комплекса без внешней сферы, то используется русское название элемента с указанием его степени окисления. Например: $[Ni(CO)_4]$ — тетракарбонилникель (0).

Химическая связь в комплексных соединениях

Во внутренней сфере комплексного соединения связь между комплексообразователем и лигандами ковалентная, образованная по донорно-акцепторному механизму. Ион или атом-комплексообразователь является акцептором, а лиганды — донорами электронных пар.

В атомах или ионах *d*- и *f*-элементов имеется достаточное количество вакантных атомных орбиталей, поэтому в роли комплексообразователей выступают чаще всего именно эти частицы. Тем не менее комплексообразователями могут быть и ионы *p*-элементов, а иногда и *s*-элементов ПА-группы.

С этих позиций введённые ранее термины «комплексообразователь» и «лиганд» можно определить следующим образом.

Комплексообразователь — это атом или ион, который является акцептором электронных пар, предоставляет вакантные атомные орбитали и занимает центральное положение в комплексном соединении.

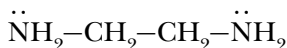
Лиганды — молекулы или ионы, являющиеся донорами электронных пар и непосредственно связанные с комплексообразователем.

В роли лигандов обычно выступают анионы или молекулы, в которых содержатся неподелённые электронные пары. Приведём некоторые примеры:

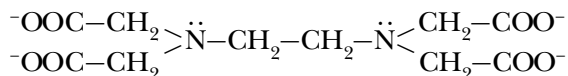
анионы-лиганды: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO_2^- , CN^- , CNS^- и др.;

молекулы-лиганды: H_2O , ROH , CO , NH_3 , RNH_2 и др.


Бидентатные лиганды являются донорами двух электронных пар, образуя с комплексообразователем две ковалентные связи:



Примером *полидентатного лиганда* является тетраанион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



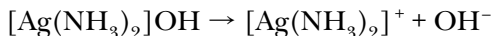
Соединения подобного типа широко используются в аналитической химии для качественного анализа.

 Некоторые многоатомные лиганды могут образовывать химические связи с комплексообразователем через разные свои атомы. Такие лиганды называются *амбидентатными*. Например, это ионы NCS^- , CN^- , NO_2^- . Тиоцианатный анион может, в зависимости от природы комплексообразователя, связываться с ним или через атом азота $M \leftarrow NCS$, или через атом серы $M \leftarrow SCN$.

Комплексные соединения в растворах

В растворах комплексные соединения могут подвергаться первичной и вторичной диссоциации.

Первичная диссоциация комплексного соединения заключается в его распаде на внутреннюю и внешнюю сферы. В водных растворах первичная диссоциация комплексных соединений обусловлена разрывом ионной связи между внутренней и внешней сферами, она практически необратима:

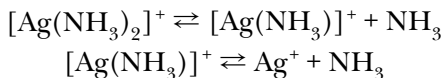


В водных растворах комплексных соединений, как правило, отсутствуют ионы или молекулы, входящие в состав внутренней сферы. В растворе красной кровяной соли нельзя обнаружить присутствие свободных ионов Fe^{3+} и CN^- , а в аммиачном растворе оксида серебра нет ионов Ag^+ .

Но насколько устойчива внутренняя сфера комплекса? Может ли происходить отщепление лигандов от металла-комплексообразователя? Действительно, такой процесс возможен.

Вторичная диссоциация комплексного соединения — это распад внутренней сферы комплекса на составляющие её компоненты.

При этом разрушаются не ионные, а ковалентные связи металла комплексообразователя с лигандами, поэтому этот процесс затруднён и обратим. Он происходит ступенчато, например, при диссоциации красной кровяной соли или аммиачного раствора оксида серебра:



Вторичная диссоциация характеризуется константой равновесия. Для каждой из стадий можно вычислить свою константу. Для количественной оценки устойчивости внутренней сферы комплексного соединения используют константу равновесия, описывающую полную диссоциацию. Эту константу называют *константой нестойкости комплекса* $K_{\text{нест}}$. В соответствии с законом действующих масс для приведённого нами выше примера диссоциации иона диамминсеребра выражение для константы нестойкости принимает вид:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

Чем ниже значение $K_{\text{нест}}$, тем прочнее и стабильнее внутренняя сфера комплексного соединения и тем в меньшей степени происходит вторичная диссоциация комплексного соединения в растворе. Сравните устойчивость комплексных соединений, используя таблицу 26.

Таблица 26. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

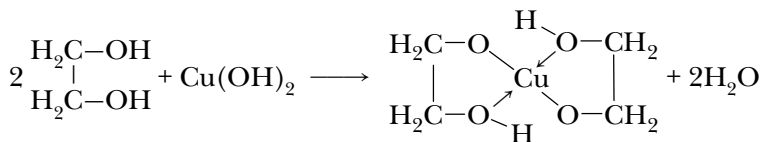
Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$	Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-36}$

В настоящее время часто используется *константа устойчивости*, величина обратная константе нестойкости.

Хелатные комплексные соединения



Полидентатные лиганды благодаря наличию в них двух и более электронодонорных центров способны образовывать несколько связей с ионами-комплексообразователями. В результате возникает устойчивая циклическая структура. Например, при взаимодействии этиленгликоля со свежеприготовленным гидроксидом меди (II) образуется комплексное соединение меди:



Ион комплексообразователя в таких соединениях оказывается как бы «захваченным в клешни» полидентатного лиганда, поэтому такие соединения получили название *хелатных* (от греч. *chēlē* – «клешня»).

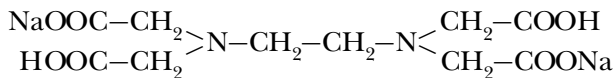
Хелатные комплексные соединения – соединения, в которых комплексообразователи связаны с полидентатными лигандами, причём атом или ион-комплексообразователь является компонентом циклической структуры.

Лиганды, образующие хелатные циклы, называются *хелатообразующими*.

Хелатирующие реагенты содержат два типа электронодонорных центров:

- группы, содержащие подвижный атом водорода, например $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и т. д. При их координации к иону-комплексообразователю возможно замещение протона;
- нейтральные электронодонорные группы, например NH_2 и т. д.

Широко распространёнными хелатообразующими лигандами являются ЭДТА или её динатриевая соль, так называемый *комплексон III (трилон Б)*:



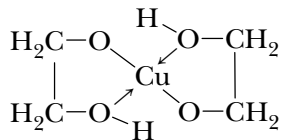
ЭДТА образует устойчивые комплексы с катионами практически всех металлов (кроме щелочных), поэтому этот реагент широко применяется в аналитической практике для определения содержания ионов различных металлов.

Хелатные комплексные соединения отличаются высокой прочностью и устойчивостью. Выдающийся русский химик Л.А. Чугаев писал: «...комплексные соединения, в которых наличие циклических группировок может считаться вероятной, при прочих равных условиях обыкновенно отличаются большей степенью прочности, чем соединения, не содержащие циклов». Причём наиболее устойчивыми в комплексных соединениях являются пяти- и шестичленные циклы. Это правило известно как *правило циклов Чугаева*.

Частным случаем хелатных комплексов являются внутрикомплексные соединения.

Внутрикомплексные соединения – координационные соединения металлов с бидентатными лигандами, связанными с одним и тем же атомом металла комплексообразователя через одну отрицательно заряженную и одну нейтральную донорные группы с образованием одинаковых или различных внутренних хелатных циклов. ВКС не содержат внешнесферных ионов и не являются электролитами. Их отличительной особенностью является низкая растворимость в водных растворах.

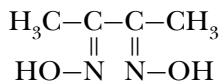
ВКС является, например, гликолят меди (II):



Комплексные соединения в аналитической химии

Реакции комплексообразования широко применяются в аналитической химии для *качественного* и *количественного* анализа. Рассмотрим основные направления использования комплексов в качественном анализе.

Огромное число *аналитических реакций* на те или иные ионы основано на комплексообразовании. Например, по образованию характерного комплекса зелёного цвета в реакции ионов никеля с диметилглиоксимом (*реакция Чугаева*) можно сделать вывод о наличии ионов никеля в растворе:

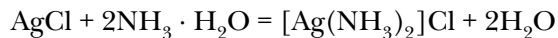


диметилглиоксим

Конкретные ионы можно не только *обнаруживать*, но и *разделять*. Например, для разделения ионов Al^{3+} и Zn^{2+} используется раствор аммиака. Ионы алюминия переходят в осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, а ионы цинка образуют растворимый в воде аммиачный комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Комплексообразование используют также для *маскирования* отдельных ионов. Например, присутствие в растворе ионов Fe^{3+} мешает обнаружению ионов Co^{2+} . Чтобы значительно снизить концентрацию ионов Fe^{3+} и обнаружить ионы кобальта, можно ввести в раствор фторид аммония. Образуется прочный бесцветный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$, и концентрация ионов Fe^{3+} снижается настолько, что оказывается возможным обнаружить ион Co^{2+} .

Комплексообразование используется для *перевода в раствор* некоторых малорастворимых веществ. Например, хлорид серебра растворяется при добавлении раствора аммиака, так как образуется комплексное соединение:

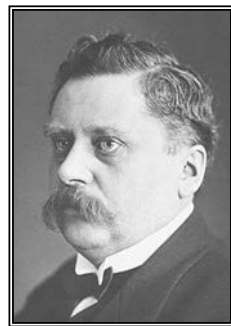




Альфред Вернер родился в Мюлузе в Эльзасе (Франция). Вернер проявлял страстную преданность химии: «Меня часто охватывает экстаз пред красотой моей науки. Чем дальше я погружаюсь в её тайны, тем более она кажется мне огромной, величественной, слишком красивой для простого смертного». А. Вернер окончил Цюрихский политехникум, стал профессором университета и президентом Швейцарского химического общества.

А. Вернер особое внимание уделял «соединениям высшего порядка» — комплексным соединениям. Работы в этой области привели его к созданию координационной теории, объяснившей их строение и свойства.

В 1913 г. А. Вернеру была присуждена Нобелевская премия «в признание его работ о природе связей в молекулах, которыми он по-новому осветил старые проблемы и открыл новые области для исследований, особенно в неорганической химии».



Альфред Вернер
(1866–1919)

Основные выводы

1. В комплексном соединении имеется центральный атом, или ион металла — комплексообразователь. Вокруг комплексообразователя координируются анионы или нейтральные молекулы — лиганды.
2. Комплексообразователь связан с лигандами ковалентными связями. Число координированных лигандов называют координационным числом (КЧ).
3. Совокупность иона металла и окружающих его лигандов называется внутренней сферой комплекса. Внутренняя сфера комплекса в формуле соединения заключается в квадратные скобки. Атомы или ионы, которые не входят во внутреннюю сферу комплекса, образуют внешнюю сферу.

Ключевые понятия. Комплексные соединения • Комплексообразователь, лиганды • Внутренняя и внешняя сферы • Комплексообразование. Хелатные комплексные соединения • Дентатность лигандов

Вопросы и задания

❖ 1. Дайте химические названия соединений, формулы и тривиальные названия которых приведены ниже:

- | | |
|---|------------------------|
| а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ | первое основание Рейзе |
| б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ | соль Чугаева |
| в) $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$ | соль Цейзе |
| г) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ | пурпуреосоль |
| д) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ | кроцеосоль |

Составьте уравнения первичной диссоциации этих соединений.

- ❖ 2. Составьте формулы комплексных соединений: гексанитрокобальтат(III) натрия; гидроксид диамминсеребра(I); тетраиодомеркурат(II) калия; тетрароданомеркурат(II) аммония.
Составьте уравнения первичной диссоциации этих соединений.
- ❖ 3. При добавлении раствора нитрата серебра к раствору, содержащему 1 моль соединения $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, удалось осадить 3 моль хлорида серебра. Запишите формулу исходного комплексного соединения хрома, с помощью квадратных скобок обозначьте внутреннюю сферу. Составьте формулу соединения, которое находилось бы в растворе, если бы удалось осадить только 2 моль хлорида серебра.
- ◆ 4. В 1893 г. А. Вернер совместно с А. Миолати, используя метод измерения молярной электропроводности, установили закономерности её изменения в ряду комплексных соединений. В основе метода — способность электролитов проводить электрический ток в зависимости от наличия свободных ионов в растворе. Попробуйте предсказать, как будет изменяться молярная электропроводность в ряду соединений:

а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	д) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$
б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	е) $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$
в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	ж) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$
г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$	
- ◆ 5. Составьте уравнения реакций с участием комплексных соединений:

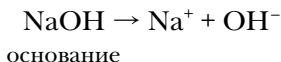
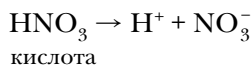
а) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{FeCl}_3$
б) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{CuSO}_4$

§ 31. Кислотно-основные свойства неорганических и органических соединений

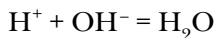
Теории кислот-оснований

Понятия «кислота» и «основание» используются в химии очень часто. Толкование этих понятий может быть различным. Существует несколько теорий кислот-оснований, среди которых можно выделить три наиболее известные. Охарактеризуем эти теории.

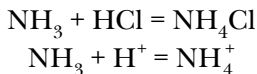
Определение кислот и оснований по Аррениусу. Согласно теории электролитической диссоциации кислоты в растворе образуют катионы водорода H^+ , а основания — гидроксид-ионы OH^- . Например:



Тогда взаимодействие в растворах сильных кислот и сильных оснований — *реакция нейтрализации* — сводится к процессу:



В ходе реакции нейтрализации образуются соответствующая соль и вода. Однако далеко не все реакции солеобразования соответствуют ионному уравнению, записанному выше. Например, при взаимодействии кислот с аммиаком образуются соли аммония:



Эта реакция может происходить не только в растворах, но и в газовой фазе. Если образуется соль, а хлороводород является кислотой, то можно ли аммиак назвать основанием?

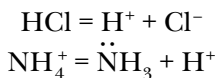
Потребовалось расширить границы понятий «основание» и «кислота».

Протолитическая теория (теория Брёнстеда — Лоури). В 1923 г. датский химик Й. Брёнстед и английский химик Т. Лоури предложили *протолитическую теорию* кислот-оснований, в соответствии с которой молекула кислоты является донором (от лат. *dono* — «дарю», «жертвую») протона, а молекула основания — его акцептором (от лат. *acceptor* — «получатель»).

В соответствии с протолитической теорией определения кислот и оснований следующие.

Кислота — молекулы или ионы, способные быть донором протонов (H^+).

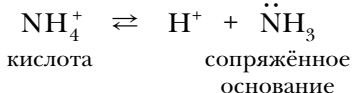
Примерами кислот могут быть как нейтральные молекулы, так и катионы: HCl , NH_4^+ . Например:



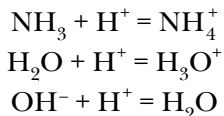
Основание — молекулы или ионы, способные присоединять протон (быть акцептором протонов).

Кислота, отдавая протон, превращается в частицу (*сопряжённое основание*), которая может обратно его принять:

Сопряжённая кислотно-основная пара $\text{NH}_4^+ - \ddot{\text{N}}\text{H}_3$

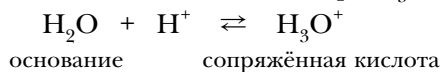


Примерами оснований могут быть нейтральные молекулы и анионы: NH_3 , H_2O , OH^- :



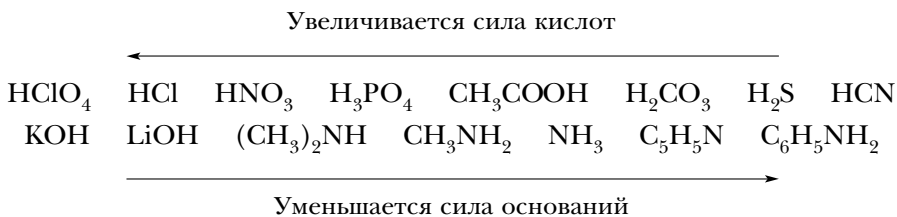
Основание, присоединяя протон, превращается в частицу, которая называется *сопряжённой кислотой*:

Сопряжённая кислотно-основная пара $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$

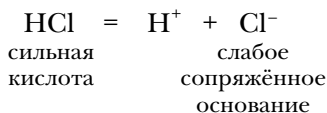


Совокупность кислоты и её сопряжённого основания или основания и его сопряжённой кислоты называется ***сопряжённой кислотно-основной парой***.

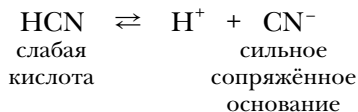
С позиции протолитической теории сила кислоты определяется её способностью отдавать протон, т. е. *сильная кислота* — активный донор протонов. Сила основания определяется его способностью присоединять протон, т. е. *сильное основание* — активный акцептор протонов. Сила кислот и оснований в водных растворах ослабевает в ряду:



Сильные кислоты, легко отдавая протон, превращаются в сопряжённые основания, которые *плохо присоединяют протон*, поэтому диссоциация таких кислот происходит практически необратимо:



Слабые кислоты с трудом отдают протон, превращаются в сопряжённые основания, которые активно принимают протон, поэтому диссоциация слабых электролитов — обратимый процесс, причём равновесие будет смещено в сторону образования недиссоциированных форм:



Аналогичным образом ведут себя сильные и слабые основания, превращаясь в результате реакции в сопряжённые кислоты.

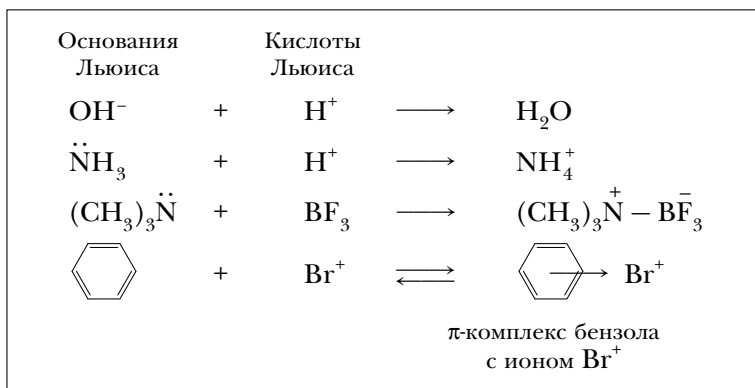
Теория Льюиса. В 1926 г. американский химик Дж.Н. Льюис предложил другую теорию кислот-оснований, в которой были существенно расширены рамки понятий «кислота» и «основание». Согласно этой теории кислотные основные свойства соединений определяются их способностью принимать или отдавать электронную пару с образованием новой связи.

По теории Льюиса *основания* – доноры электронной пары, а *кислоты* – её акцепторы.

Таким образом, *кислотой Льюиса* считается любая частица с вакантной орбиталью, которая способна дополнить свою электронную оболочку парой электронов. По Брёнстеду кислота – это донор протонов, а по Льюису – протон является кислотой, так как имеет вакантную орбиталь.

Кислотами Льюиса являются галогениды: BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , SbCl_5 и даже оксид серы (VI) SO_3 . К кислотам Льюиса относятся также катионы металлов (Mg^{2+} , Ag^+), карбокатионы R_3C^+ , катион нитрония NO_2^+ и др.

Многие органические реакции можно отнести к кислотно-основным взаимодействиям с позиции теории Льюиса, например реакции электрофильного присоединения к алкенам или электрофильного замещения в ряду ароматических углеводородов. Приведём примеры взаимодействия между кислотами и основаниями Льюиса:

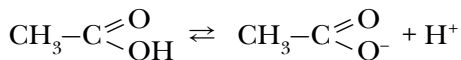


Однако в рамках теории Льюиса гораздо сложнее дать количественную оценку кислотности и основности и такая оценка может быть лишь относительной.

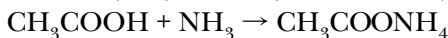
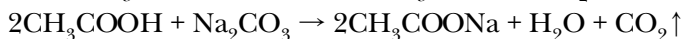
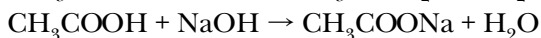
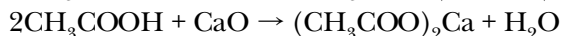
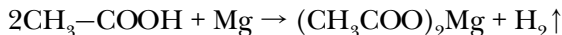
Кислоты и основания в органической химии

В органической химии выделяют *кислоты*, т. е. такие соединения, в молекулах которых атом водорода, соединённый с более электроотрицательным атомом (кислородом, углеродом, азотом), достаточно подвижен и может замещаться на металл. Это происходит, если молекулы органических веществ имеют группы: $\text{O}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$.

Органические О—Н-кислоты. Типичные органические О—Н-кислоты — это *карбоновые кислоты*. Являясь слабыми электролитами, они при диссоциации образуют катионы водорода:

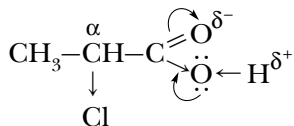


Карбоновые кислоты проявляют химические свойства, общие с неорганическими кислотами: реагируют с металлами, оксидами, основаниями (растворимыми и нерастворимыми), аммиаком, солями, вытесняя более слабые кислоты:

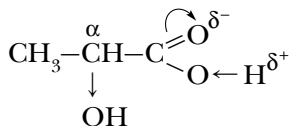


На кислотность карбоксильной группы оказывает влияние наличие акцепторных или донорных заместителей в α -положении. Донорные заместители ослабляют кислотные свойства карбоновых кислот, а акцепторные, наоборот, усиливают.

Так, например, 2-хлорпропановая кислота, содержащая акцепторный заместитель (атом хлора), в 10 раз сильнее, чем пропановая:



По этой же причине α -гидроксикислоты (например, молочная кислота, обнаруженная впервые в прокисшем молоке и придающая ему кислый вкус) сильнее соответствующих одноосновных карбоновых кислот. Обладая отрицательным индуктивным эффектом, гидроксильная группа усиливает её кислотные свойства молочной кислоты.

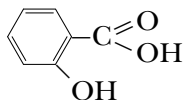


По мере удаления акцепторного заместителя от карбоксильной группы индуктивный эффект постепенно затухает, что приводит к снижению кислотности.

Ароматические кислоты сильнее алифатических.

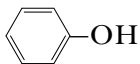
В ряду позиционных изомеров (*орто*-, *мета*-, *пара*-) кислотные свойства различаются в зависимости от взаимного расположения заместителей.

Так, салициловая кислота (*орто*-гидроксibenзойная):

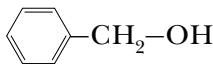


превосходит по кислотности два других позиционных изомера — *мета*- и *пара*-. Это объясняется тем, что её анион дополнительно стабилизирован внутримолекулярной водородной связью, чему благоприятствует *орто*-положение функциональных групп (—ОН и —СООН) (см. с. 36).

Также к О—Н-кислотам относятся *спирты* (алифатические и ароматические) и *фенолы*, существенно уступающие по кислотным свойствам карбоновым кислотам:

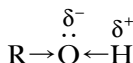


фенол

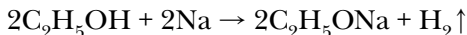


бензиловый спирт

Спирты — слабые кислоты (по Брёнстеду — Лоури):



Разрыв связи О—Н происходит под действием активных металлов с образованием алкоголятов и выделением водорода:



Возможность образования алкоголята зависит от кислотности спиртов, которая, определённая в газовой фазе, уменьшается в следующем ряду:

третичные > вторичные > первичные > метанол.

В этом же направлении изменяется стабильность образующихся алкоксид-ионов (RO^-), на которую влияют электронные эффекты алкильных радикалов.

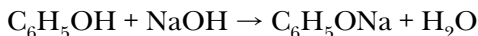
В жидкой фазе наблюдается другая закономерность:

метанол > первичные > вторичные > третичные.

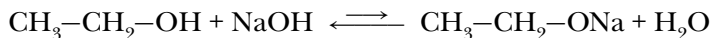
В этом случае определяющим фактором стабилизации алкоксид-иона является процесс сольватации, вклад которого меньше для более пространственно затруднённых структур (третичные спирты).

С увеличением длины углеводородного радикала кислотные свойства спиртов понижаются ещё сильнее. Октиловый спирт $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ настолько спокойно реагирует с калием, что в лабораториях его применяют для уничтожения остатков этого металла.

Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты, и, в отличие от последних, легко реагируют с щелочами:

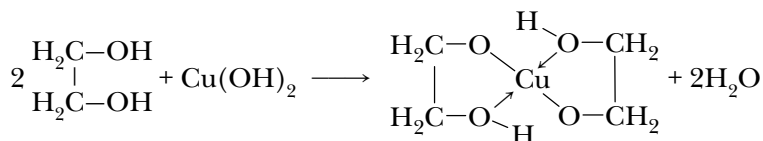


Спирты практически не взаимодействуют с щелочами. Равновесие почти полностью смещено в сторону исходных соединений:

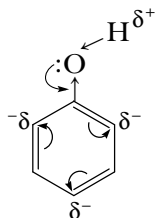


и, значит, вода по кислотным свойствам тоже превосходит спирт: кислота более сильная (H_2O) вытесняет из солей кислоту более слабую ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$).

В отличие от одноатомных спиртов, двухатомные — *гликоли* — уже могут взаимодействовать с гидроксидами металлов. Так, при взаимодействии этиленгликоля с гидроксидом меди (II) в щелочной среде образуется чернильно-синий раствор гликолята меди (II):

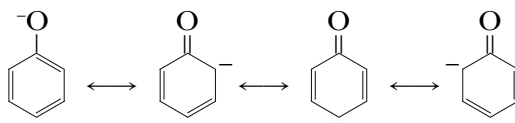


Более сильный кислотный характер атома водорода группы OH в молекуле фенола по сравнению со спиртами объясняется *p*-π-сопряжением: обобществлением электронов бензольного кольца и неподелённой электронной пары кислорода гидроксильной группы:

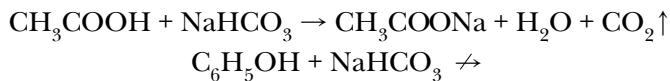


Для качественной оценки силы кислоты в качестве важнейшего критерия используется *стабильность аниона*. Чем стабильнее анион, тем сильнее кислота. В свою очередь, стабильность аниона определяется степенью делокализации заряда. На это влияют электроотрицательность и поляризуемость атома, отдающего протон; электронные эффекты углеводородных радикалов; способность аниона к сольватации.

В отличие от алколят-аниона, фенолят-анион стабилизирован за счёт делокализации отрицательного заряда:



Фенолы, как кислоты, в 10^6 раз сильнее спиртов, но во столько же раз уступают карбоновым кислотам. В отличие от уксусной кислоты, фенол не может вытеснить слабую угольную кислоту из её солей:



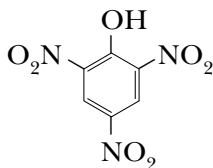
Значит, фенол по кислотным свойствам уступает и угольной кислоте (табл. 27). Прекрасно растворяясь в водных растворах щелочей, он практически не растворяется в водном растворе гидрокарбоната натрия. На этом свойстве фенола основан метод его отделения от карбоновых кислот.

Таблица 27. Показатели констант кислотности ($pK_{\text{к}} = -\lg[K_{\text{к}}]$) некоторых соединений

Соединение	$pK_{\text{к}}$
$\text{CH}_3\text{—H}$	40,00
$\text{CH}_3\text{—O—H}$	15,22
RCH=CR—O—H	11,00–12,00
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—H}$	9,95
$\text{HCO}_2\text{—O—H}$ (угольная кислота)	6,40
$2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{—C}_6\text{H}_2\text{—O—H}$ (пикриновая кислота)	0,80

Введение заместителей в ароматическое кольцо может повлиять на кислотные свойства фенолов: электронодонорные заместители их незначительно снижают, а электроноакцепторные существенно увеличивают.

Так, например, если в ароматическое кольцо в *пара*-положение по отношению к гидроксильной группе ввести акцепторный заместитель — нитрогруппу, то кислотность образующегося *п*-нитрофенола в сравнении с незамещённым фенолом возрастёт на два порядка. Если же нитрогруппы займут ещё и оба *орто*-положения, то образующийся 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) станет сильнейшей кислотой: константа кислотности пикриновой кислоты на 9 порядков превышает соответствующую величину для фенола:



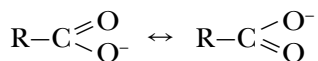
пикриновая кислота

Сравним кислотность *фенола* и *енола* — непредельного спирта, в молекуле которого группа ОН соединена, так же как и у фенола, с атомом углерода в sp^2 -гибридном состоянии.

Кислотность атома водорода ОН-группы в еноле выражена слабее, чем в феноле, но сильнее, чем в алифатическом насыщенном спирте. Убедитесь в этом сами, проанализировав данные таблицы 27.

Чем меньше значения pK_k , тем сильнее кислота.

Повышенная кислотность карбоновых кислот по сравнению с фенолами обусловлена и *мезомерией* (сопряжением), что определяет устойчивость карбоксилат-аниона. Отрицательный заряд образующегося при диссоциации аниона в равной степени сосредоточен на обоих углеродных атомах кислорода карбоксильной группы, что может быть представлено следующими резонансными структурами:

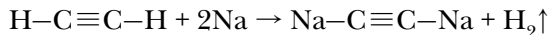


По сравнению с одноосновными *дикарбоновые* кислоты характеризуются более сильными кислотными свойствами, что объясняется электроноакцепторным действием второй карбоксильной группы ($-COOH$). При этом влияние одной карбоксильной группы на диссоциацию другой заметно снижается по мере удаления их друг от друга: щавелевая кислота $HOOC-COOH$ сильнее малоновой $HOOC-CH_2-COOH$.

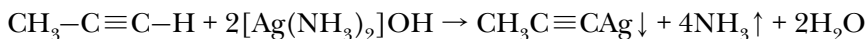
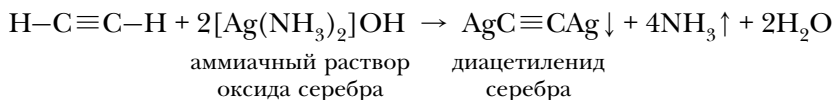
Малоновая кислота является одновременно О—Н- и С—Н-кислотой. Атомы водорода метиленовой группы (CH_2), содержащей по соседству акцепторные заместители ($-COOH$), являются «кислыми» и могут замещаться на металл.

Органические С—Н-кислоты. К ним относятся ацетилен и терминальные алкины (алкины с концевой тройной связью). Атом углерода молекулы ацетилена в sp -гибридном состоянии обладает повышенной электроотрицательностью ($\text{ЭО}(C_{sp}) = 3,2$), а соединённый с ним водородный атом характеризуется дефицитом электронной плотности и может замещаться на металл.

При пропускании ацетилена над нагретым до 150°C металлическим натрием образуется ацетиленид натрия и выделяется водород:

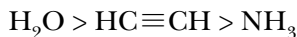


При взаимодействии ацетилена и терминальных алкинов с аммиачными растворами оксида серебра (I) или хлорида меди (I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов:



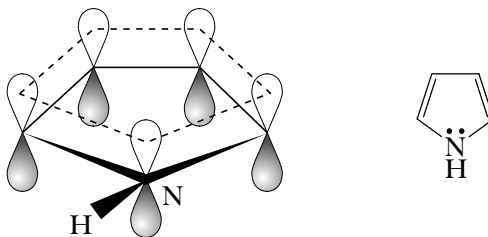
Эта реакция позволяет отличать терминальные алкины от ацетиленовых углеводородов, где тройная связь удалена от конца углеродной цепи.

Относительную кислотность соединений можно определить, пользуясь известным правилом: более сильные кислоты вытесняют более слабые из их солей. Так, ацетилен с амидом натрия образует ацетиленид, который разлагается водой. Таким образом, по кислотности между водой, ацетиленом и аммиаком формируется следующий ряд:

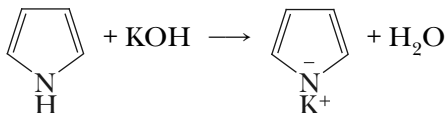


Органические N—H-кислоты. Рассмотрим кислотные свойства азотсодержащих органических соединений на примере пиррола.

В молекуле пиррола атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Свободная электронная пара атома азота вовлечена в образование ароматической системы пиррольного кольца. Атом азота в молекуле пиррола может служить центром кислотности.



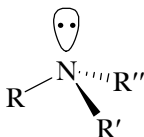
Пиррол проявляет свойства слабой кислоты (N—H-кислота), практически не реагируя с кислотами и взаимодействуя с KOH при 130 °С. При этом образуются соли:



Как правило, органические соединения проявляют слабые кислотные свойства.

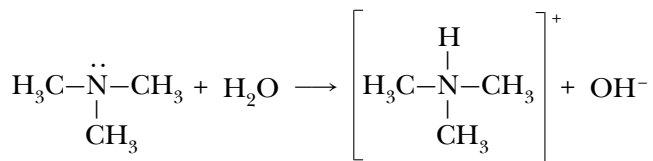
Органические основания. Основные свойства органических соединений рассмотрим на примере аминов и пиридина, которые являются *основаниями Льюиса*. Наличие неподелённой пары электронов обуславливает их свойства как органических оснований.

Атом азота в аминах находится в состоянии sp^3 -гибридизации и имеет тетраэдрическую ориентацию орбиталей:

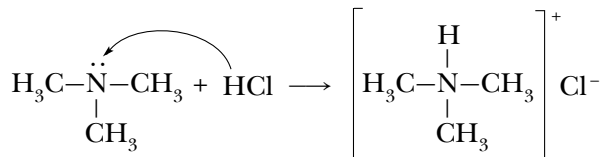


Основность аминов оценивается способностью атома азота предоставлять неподелённую пару электронов для образования ковалентной связи.

Алифатические амины — сильные основания. Их водные растворы имеют щелочную среду (лакмус в таких растворах окрашивается в синий цвет):

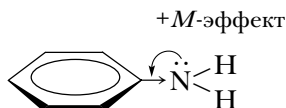


При взаимодействии с кислотами амины превращаются в аммониевые соли:



Алифатические амины превосходят по основности аммиак за счёт донорных эффектов алкильных заместителей.

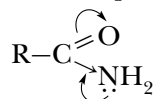
Ароматические и алифатические амины различаются по основности между собой так же, как спирты и фенолы по кислотности. Анилин слабее метиламина в 10^6 раз благодаря проявлению положительного мезомерного эффекта аминогруппы: электронная пара атома азота участвует в сопряжении с π -системой бензольного кольца, что снижает её склонность присоединять протон:



Заместители в ароматическом кольце заметно влияют на основность ароматических аминов: *электронодонорные* (например, алкильные группы) заместители приводят к её росту, а *электроноакцепторные* (например, нитрогруппы) — снижают.

Но не всегда наличие аминогруппы свидетельствует о возможности проявления основных свойств данным соединением.

Так, основные свойства амидов существенно ослаблены по сравнению с аминами, что обусловлено сопряжением неподелённой пары электронов атома азота с π -электронами карбонильной группы: электронная плотность смещена к атому кислорода карбонильной группы. Таким образом, способность атома азота к *протонированию* (присоединению H^+) резко снижается:

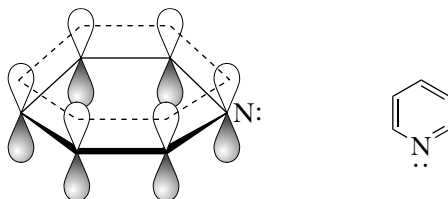


В амидах карбоновых кислот участие неподелённой пары электронов атома азота в p - π -сопряжении с акцепторной карбонильной группой приводит к тому, что более сильным основным центром становится атом кислорода и при взаимодействии с сильными кислотами амиды протонируются по атому кислорода, а не азота.

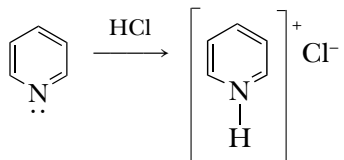
Свойствами органических оснований обладают и многие гетероциклические соединения. Основные свойства гетероциклических соединений обусловлены наличием гетероатома с неподелённой парой электронов, способной присоединять протон.

Рассмотрим это на примере молекулы *пиридина*.

Все атомы углерода и атом азота молекулы пиридина находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Две гибридные орбитали атома азота участвуют в образовании σ -связей с соседними углеродными атомами, третья sp^2 -гибридная орбиталь содержит неподелённую электронную пару, которая, в отличие от пиррола, не вовлечена в ароматическую π -систему пиридинового ядра:



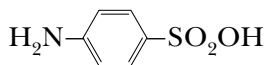
Пиридин, являясь *основанием Льюиса*, взаимодействует с сильными кислотами с образованием солей:



По сравнению с алифатическими аминами основные свойства пиридина выражены значительно слабее (примерно в миллион раз).

Амфотерные органические соединения. Наличие в молекуле органического соединения кислотной и основной группы обуславливает проявление *амфотерных свойств*.

Как типичное амфотерное соединение ведёт себя, например, *сульфаниловая кислота*:



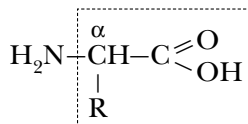
Формально сульфаниловая кислота может рассматриваться как производное анилина (органического основания) или бензолсульфокислоты (органической кислоты). Однако прогноз возможных физических свойств суль-

фаниловой кислоты исходя только из известных свойств анилина и бензол-сульфо кислоты оказывается малоинформативен.

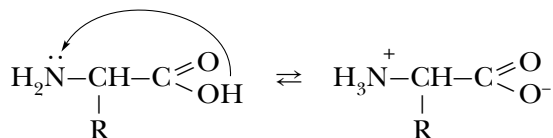
Так, температура плавления бензолсульфо кислоты +66 °С, а анилина –6 °С. Сульфаниловая кислота плавится в интервале 280–300 °С.

В чём же дело? Наличие одновременно кислотного и основного центров в молекуле приводит к тому, что фактически между основанием (амино-группой) и кислотой (H⁺) происходит внутримолекулярная реакция с образованием внутренней соли. Вот почему для этого соединения характерна и высокая температура плавления, и хорошая растворимость в воде, и высокая электропроводность растворов сульфаниловой кислоты.

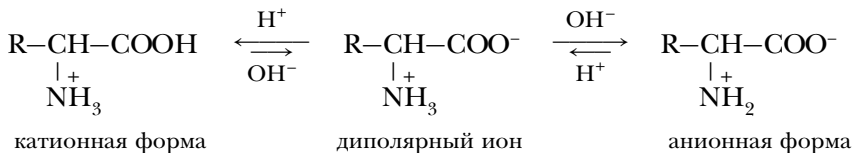
Другой пример амфотерных органических соединений – *аминокислоты*:



И в кристаллическом состоянии, и в водных растворах аминокислоты существуют в виде внутренней соли – диполярного иона, который называют также *цвиттер-ионом* (от нем. *zwitter* – «гибрид», «гермафродит»):



В сильнокислой среде (при pH = 1–2) аминогруппа в молекуле аминокислоты полностью протонирована, а карбоксильная группа не диссоциирована. В этих условиях аминокислота находится в *форме катиона*. Напротив, в сильнощелочной среде (при pH > 12) полностью ионизирована карбоксильная группа, а аминогруппа – свободна. Таким образом, в этих условиях аминокислота существует в *форме аниона*:

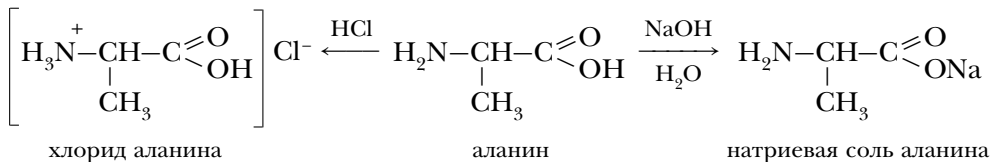


Для каждой аминокислоты существует определённое значение pH, при котором содержание диполярного иона максимально. Это значение называется *изоэлектрической точкой* (pI). Для алифатических аминокислот оно составляет 6,0.

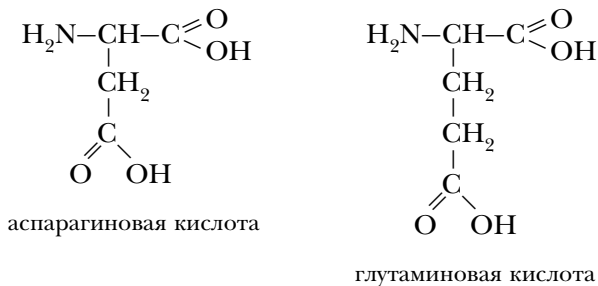
Почему не 7,0? Дело в том, что кислотность группы –NH₃⁺ в диполярном ионе выше, чем основность группы –COO[–].

При записи схем реакций обычно используют формулы аминокислот в неионизированной форме.

Молекулы аминокислот содержат карбоксильную (кислотную) и аминокислотную (основную) группы и реагируют как с кислотами, так и с щелочами:

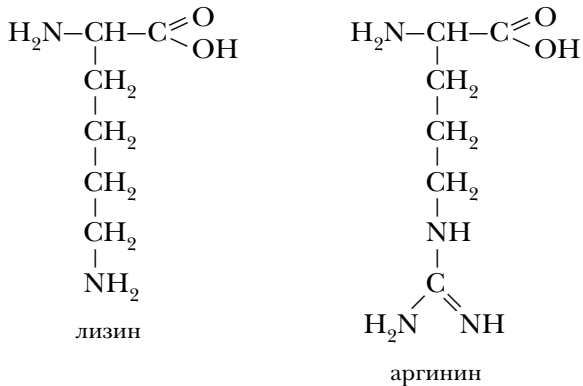


При этом если аминокислота содержит неодинаковое число основных и кислотных функциональных групп, то будут доминировать либо основные, либо кислотные свойства. Так, *аспарагиновая* и *глутаминовая* кислоты содержат в составе молекул две карбоксильные и одну аминогруппу:

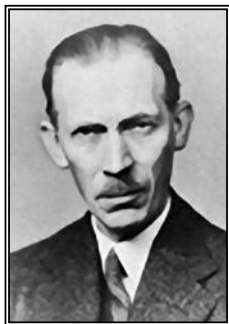
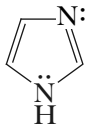


Значение изоэлектрической точки для них равно 3. По кислотности они превосходят уксусную кислоту.

В случае диаминокислот — *лизина* и *аргинина* — значение изоэлектрической точки существенно выше (9,6 и 10,8 соответственно). Это — представители основных аминокислот. Их основность сопоставима с основностью алифатических аминов:



Амфотерные свойства проявляют и *гетероциклические соединения*, в молекулах которых содержатся атомы азота пиррольного и пиридинового типа, например *имидазол*:



Йоханнес Николаус
Брёнстед
(1879–1947)



Йоханнес Николаус Брёнстед — датский физикохимик, окончил университет в Копенгагене, где затем и преподавал. Его основные работы — в области химической кинетики, катализа и термодинамики растворов. Й. Брёнстед изучал каталитические реакции, кинетические свойства ионов в растворах, ввёл представления о солевых эффектах в кислотно-основном катализе. На основании исследований свойств растворов Й. Брёнстед сформулировал основные положения протолитической теории кислот и оснований, а также установил количественное соотношение между силой кислот и оснований и их каталитической активностью. В 1916 г. был опубликован учебник Й. Брёнстеда «Основы неорганической химии».

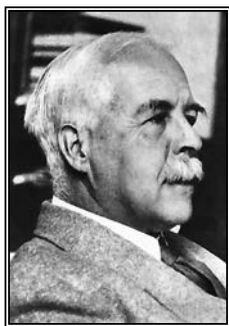


Джилберт Ньютон Льюис — американский физикохимик, поступил в университет в четырнадцатилетнем возрасте. Окончил Гарвардский университет в 1896 г., получив степень бакалавра наук. В 1898 г. Дж. Льюис опубликовал свою первую научную статью, посвящённую термохимическим и электрохимическим свойствам амальгам. Учёный преподавал в Гарвардском университете, в Массачусетском технологическом институте в Кембридже, затем в Беркли в Калифорнийском университете.

В 1916 г. Дж. Льюис высказал идею, что химическая связь может образовываться за счёт обобществления пары электронов, впоследствии эта идея была развита нобелевским лауреатом Ирвингом Ленгмюром. Дж. Льюис сформулировал идею, что завершённый внешний электронный слой содержит восемь электронов, а также предложил обозначать электроны

точками у символа элемента.

В 1923 г. учёный предложил одну из основных современных теорий кислот и оснований, в 1926 г. ввёл термин «фотон» для обозначения мельчайшей единицы излучения, в 1933 г. выделил в чистом виде тяжёлую воду и провёл исследование её свойств. Совместно с Э. Лоуренсом работал над созданием циклотрона и был одним из первых учёных, проводивших эксперименты по столкновению элементарных частиц.



Джилберт Ньютон
Льюис
(1875–1946)

Дж. Льюис предложил новую формулировку третьего начала термодинамики, что дало возможность точно определить абсолютную энтропию.

Будучи деканом химического факультета в Беркли, он превратил его в один из лучших факультетов страны: среди его учеников 289 докторов наук и 20 лауреатов Нобелевской премии. Сам Дж. Льюис более тридцати раз номинировался на Нобелевскую премию.

Во время Первой мировой войны Дж. Льюис служил во Франции руководителем подразделения химической защиты, награждён медалью за отличную службу и орденом Почётного легиона.

Умер Дж. Льюис в своей лаборатории 23 марта 1946 г. от сердечного приступа.

Основные выводы

1. Среди различных теорий кислот и оснований можно выделить три наиболее известных: теория Аррениуса; протолитическая теория (теория Брёнстеда – Лоури); теория Льюиса.
2. По теории Аррениуса кислоты при электролитической диссоциации образуют катионы водорода H^+ , а основания – гидроксид-ионы OH^- ; согласно теории Брёнстеда – Лоури кислота – донор протона, а основание – его акцептор; по теории Льюиса основание – донор электронной пары, а кислота – её акцептор.
3. Среди органических кислот различают: O–H-, C–H- и N–H-кислоты. К O–H-кислотам относятся карбоновые кислоты, спирты, фенолы; к C–H-кислотам – ацетилен и алкины с концевой тройной связью в молекуле; к N–H-кислотам – пиррол.
4. Типичные органические основания – амины.
5. Органические соединения, содержащие в составе молекулы кислотную и основную группы, проявляют амфотерные свойства. Типичные амфотерные органические соединения – аминокислоты.

Ключевые понятия. Протолитическая теория • Кислоты и основания по Брёнстеду – Лоури • Сопряжённые пары кислот-оснований по Брёнстеду • Кислоты и основания Льюиса • Амфотерные органические соединения

Вопросы и задания

- ♦ 1. Выберите среди перечисленных соединений те, которые могут выступать в качестве кислот, и подтвердите свой выбор соответствующими уравнениями химических реакций: пиридин, NH_3 , C_2H_2 , CCl_4 , CH_4 , $AlCl_3$, CH_3OH , C_6H_5OH , пиррол.
- ♦ 2. Определите понятия «кислота» и «основание» по Аррениусу, Брёнстеду – Лоури и Льюису. Приведите примеры.
- ♦ 3. Обсудите на примере спиртов и фенолов сравнительные характеристики их кислотно-основных свойств. Свои рассуждения подтвердите уравнениями химических реакций.

- ❖ 4. Рассмотрите кислотные свойства органических соединений на примере углеводов.
- ❖ 5. Почему амиды карбоновых кислот, несмотря на присутствие аминогруппы в составе их молекул, фактически не обладают основными свойствами?
- ❖ 6. Сопоставьте основные свойства пиррола и пиридина между собой, а также с их насыщенными аналогами: пирролидином и пиперидином. Как электронная структура гетероциклов сказывается на проявлении основных свойств? Свои рассуждения подтвердите уравнениями химических реакций.
- ◆ 7. Известно, что карбонильные соединения могут вступать в реакцию альдольной конденсации с участием атомов водорода при α -углеродном атоме. Почему? Запишите уравнение этой реакции для уксусного альдегида, а также для уксусного альдегида и ацетона. Какое вещество в последнем случае, альдегид или кетон, будет предоставлять свой α -водородный атом, а какое — карбонильную группу?
- ◆ 8. Известно, что в составе ДНК имеются азотистые основания пуринового и пиримидинового ряда. Почему всё-таки этот биополимер носит название кислоты (дезоксирибонуклеиновая кислота), а не основания?
- ◆ 9. Почему гидролиз функциональных производных карбоновых кислот (например, галогенангидридов, амидов, сложных эфиров и т. д.) идёт легче, чем алкилгалогенидов, и усиливается как кислотами, так и щелочами?
- ✕ 10. *Лауреаты Нобелевской премии по химии. А. Вернер.*

§ 32. Неметаллы — простые вещества. Характерные свойства неметаллов

Положение неметаллов в периодической системе

Разделение химических элементов на металлы и неметаллы — одна из первых классификаций химических элементов, предложенная Й.Я. Берцелиусом.

Элементы-неметаллы, за исключением водорода, занимают в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева верхний правый угол, образуя треугольник, вершиной которого является фтор F, а основанием — диагональ «бор — астат» (B—At) (рис. 38).

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIБ	VIIIБ			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H																He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Рис. 38. Положение неметаллов в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева (символы неметаллов даны на сером фоне, курсивом выделены символы благородных газов)

Неметаллы — H, B, C, N, O, F, Cl, Br, I, At, Si, P, S, Se, Te, As — всего 16 элементов.

Для элементов-неметаллов характерны малый радиус атомов по сравнению с атомами металлов, способность принимать электроны до завершения внешнего слоя благодаря наличию, как правило на внешнем электронном слое, 4 и более электронов; высокие значения электроотрицательности от 1,90 (Si) до 4,0 (F) по шкале Полинга. Самые электроотрицательные элементы — типичные неметаллы F, O, N, Cl.

Неметаллы — химические элементы, для атомов которых характерна способность принимать электроны до завершения внешнего слоя благодаря наличию на внешнем электронном слое четырёх и более электронов и малому радиусу атомов по сравнению с атомами металлов.

К неметаллам относятся *p*-элементы А-групп, за исключением водорода, который является *s*-элементом.

Два из них — кислород и кремний — составляют 76 % массы земной коры. Самым распространённым элементом космоса является водород — тоже неметалл. На его долю приходится до половины массы Солнца, а планеты Юпитер и Сатурн в основном состоят из твёрдого водорода. Неметаллы входят в состав живых организмов, они составляют 97,6 % массы тела человека.

В состав воздуха входят простые и сложные вещества, образованные элементами-неметаллами: CO_2 , N_2 , O_2 , H_2O .

Шесть элементов-неметаллов — С, Н, N, O, S, Cl — называются *биогенными*, так как они участвуют в образовании органических веществ клетки — белков, жиров, углеводов, нуклеиновых кислот.

Строение и свойства простых веществ-неметаллов

В простых веществах атомы неметаллов соединены неполярной ковалентной связью с формированием более устойчивой электронной системы, чем в случае изолированных атомов.

Простые вещества, образованные неметаллами, имеют молекулярное или атомное строение. Вещества молекулярного строения летучи и представляют собой газы (H_2 , N_2 , O_2 , O_3 , F_2 , Cl_2) и твёрдые вещества (I_2 , P_4 , S_8). Жидкое агрегатное состояние имеет только бром.

Простые вещества, образованные неметаллами, для которых характерно атомное строение (углерод, бор, кремний, селен, теллур), имеют более прочные ковалентные связи, высокие температуры плавления и кипения и низкую летучесть.

Многие элементы-неметаллы образуют несколько простых веществ, или *аллотропных модификаций*. Поэтому простых веществ-неметаллов существенно больше, чем химических элементов, атомами которых они образованы. Аллотропия может быть связана с разным составом молекул, как в случае *озона* и *кислорода*, и с разным строением кристаллов, как, например, для аллотропных модификаций углерода: *алмаза*, *графита*, *карбина*, *фуллерена*, *графена*. Свойства алмаза, графита и кристаллического кремния приведены далее.

Многие неметаллы при обычных условиях имеют определённый цвет: фтор — бледно-зелёный газ; хлор — газ жёлто-зелёного цвета; бром — бурая

жидкость; иод — фиолетово-чёрные кристаллы с металлическим блеском; сера — жёлтое кристаллическое вещество и т. д.

Практически все неметаллы — *диэлектрики*, поскольку валентные электроны их атомов использованы для образования химических связей.

Характерная особенность в химических свойствах неметаллов — их высокая окислительная способность, т. е. способность отдавать электроны, что определяется их электроотрицательностью.

Особое место среди неметаллов занимает *водород*. Рассмотрим подробнее свойства водорода и других неметаллов.

Водород



Водород — элемент № 1 периодической системы. Как «горючий газ», водород был известен довольно давно. В 1766 г. английский химик Генри Кавендиш получил его, действуя кислотой на металлические опилки. Поскольку этот газ воспламенялся при нагревании, Кавендиш назвал его «воспламеняющий воздух из металлов».

Французский химик Антуан Лоран Лавуазье назвал этот газ водородом (*hydrogen* — «рождающий воду»).

Немецкое название водорода — *wassterstoff* — «водяное вещество».

Водород во многом отличается от других элементов. Подобно щелочным металлам атом водорода имеет на внешнем электронном слое (для водорода он единственный) один электрон — $1s^1$, который находится непосредственно в сфере действия атомного ядра.

Катион водорода H^+ представляет собой элементарную частицу — протон. Характерные степени окисления водорода $-1, 0, +1$. Электроотрицательность водорода равна 2,20 по шкале Полинга.

Водород имеет три изотопа: протий 1H , дейтерий 2H (D), тритий 3H (T). Массовые числа изотопов соответственно равны 1, 2 и 3. Первые два изотопа являются стабильными. Их соотношение в природе: $D : H = 1 : 6800$ (по числу атомов). Тритий радиоактивен. Его период полураспада составляет $T_{1/2} = 12,26$ ч.



Протий — самый лёгкий из изотопов водорода. Его ядро состоит только из одного протона. Он составляет 99,985 % общего числа атомов водорода Вселенной и является наиболее распространённым в природе среди всех изотопов химических элементов. Природный водород, кроме протия, содержит примесь дейтерия.

Ядро дейтерия состоит из одного протона и одного нейтрона. Вода состава D_2O называется тяжёлой водой. При длительном кипячении природной воды концентрация тяжёлой воды повышается очень незначительно, и это не оказывает вредного влияния на здоровье человека при её употреблении, тем более что тяжёлая вода не ядовита.

Дейтерий широко применяется в атомной энергетике, в смеси с тритием или в соединении с литием-6 он является инициатором термоядерной реакции в водородной бомбе, а также используется для получения высокотемпературной плазмы, необходимой для осуществления управляемого термоядерного синтеза.

Тритий — радиоактивный изотоп. Он используется в биологии и химии как радиоактивная метка.

Особенности строения атома водорода обуславливают присущий его соединениям вид химической связи — *водородной связи*.

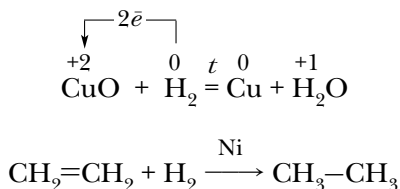
Молекулы водорода отличаются большой прочностью и малой поляризуемостью. Значения температур кипения ($-252,6^{\circ}\text{C}$) и плавления ($-259,1^{\circ}\text{C}$) крайне низкие. По этим параметрам водород уступает лишь гелию. Распад молекулы водорода на атомы в заметной степени происходит лишь при температуре выше 2000°C .

Энергия ионизации водорода велика и составляет 1312 кДж/моль, поэтому даже с такими сильными окислителями, как фтор и кислород, соединения водорода не могут быть ионными.

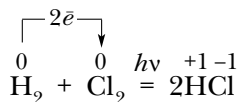
Образование отрицательного иона H^- (гидрид-иона) — процесс экзотермический (сродство к электрону $72,8$ кДж/моль), и поэтому для соединений водорода в степени окисления -1 возможен ионный характер.

Водород взаимодействует непосредственно при обычных условиях лишь со фтором.

Водород — восстановитель. Со многими неорганическими и органическими веществами водород выступает в качестве *восстановителя*, например восстанавливает металлы из оксидов или участвует в гидрировании углеводов:



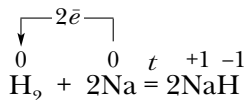
Подобно щелочным металлам он взаимодействует с галогенами, приобретая степень окисления $+1$:



Однако атом водорода отдаёт электрон гораздо труднее, чем щелочные металлы. Со фтором реакция может начаться даже при $t = -250^{\circ}\text{C}$, с хлором реакция идёт при сгорании водорода в хлоре или при комнатной температуре на свету. С бромом и йодом — при температуре 350 – 500°C . Реакция обра-

зования иодоводорода HI обратима. Таким образом, по мере увеличения относительной молекулярной массы галогена от фтора F₂ к иоду I₂ условия проведения реакции становятся более жёсткими.

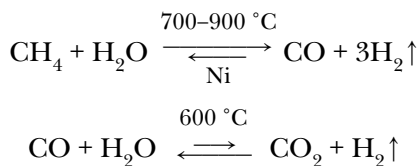
Водород — окислитель. В реакции с активными металлами водород, подобно галогенам, выступает в качестве *окислителя*, приобретая степень окисления -1:



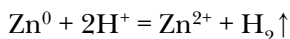
При этом по окислительной способности водород значительно уступает галогенам, поскольку образование иона H⁻ из молекулы H₂ — процесс эндотермический: энергия сродства к электрону для водорода составляет 72,8 кДж/моль, а соответствующие величины для галогенов значительно выше, например у фтора — 328 кДж/моль, а у иода — 259,2 кДж/моль.

Получение и применение водорода. Водород широко распространён в природе. Он входит в состав воды, каменного угля и нефти, глин, всех растительных и животных организмов.

В промышленности водород получают из природных и попутных газов путём конверсии метана водяным паром:



В лабораторных условиях его получают взаимодействием цинка с соляной или разбавленной серной кислотой:



Широкое использование водорода в промышленности представлено на схеме (рис. 39).

Неметаллы VIIA-группы — галогены

Типичными неметаллами, обладающими свойствами окислителя, являются галогены (от греч. *hals* — «соль» и лат. *genui* — «рождать») (рис. 40).

Общая характеристика галогенов. Электронная конфигурация валентного слоя атомов галогенов в стационарном состоянии: *ns²np⁵*. Радиусы атомов галогенов от фтора к иоду увеличиваются, значения энергии ионизации и электроотрицательности уменьшаются, неметаллические свойства ослабевают (табл. 28).

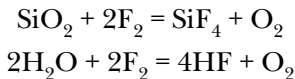
В ряду F₂—Cl₂—Br₂—I₂—At окислительная активность галогенов снижается, а восстановительная способность, наоборот, возрастает. Это можно проиллюстрировать на примере взаимодействия галогенов с железом.

Таблица 28. Важнейшие свойства и электронное строение галогенов

Свойства элементов					Свойства простых веществ			
Элемент	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, кДж/моль	Электроотрицательность (по шкале Полинга)	Электронная конфигурация валентного слоя	Простое вещество	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$ (при н. у.)
F	0,058	1681,0	4,0	$2s^2 2p^5$	F_2 (г.)	-220,0	-188,0	1,693
Cl	0,099	1251,1	3,16	$3s^2 3p^5$	Cl_2 (г.)	-101,0	-34,0	3,214
Br	0,114	1139,9	2,96	$4s^2 4p^5$	Br_2 (г.)	-7,3	58,8	3,105
I	0,133	1008,4	2,66	$5s^2 5p^5$	I_2 (тв.)	113,6	184,4	4,940

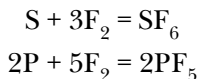
Его высокая реакционная способность объясняется тем, что молекула фтора имеет низкую *энергию диссоциации* (151 кДж/моль), а химическая связь в большинстве соединений фтора отличается, наоборот, повышенной прочностью (200–600 кДж/моль).

В атмосфере фтора горят стекло и вода:

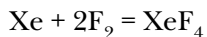


При этом фтор как более сильный окислитель вытесняет менее сильный – кислород.

С серой и фосфором он взаимодействует уже при температуре жидкого воздуха (-190°C):

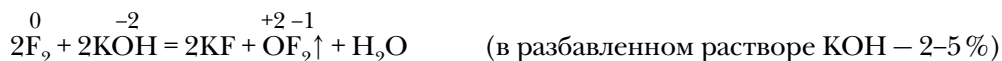


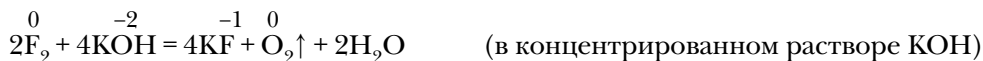
Фтор способен окислять даже некоторые благородные газы, например ксенон:



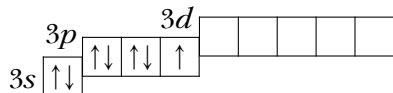
Непосредственно фтор не взаимодействует с гелием, неоном и аргоном.

При взаимодействии фтора с щелочами происходит окисление кислорода O^{-2} в составе КОН:






Хлор — сильный окислитель. Наличие свободных $3d$ -орбиталей существенно отличает хлор от фтора:

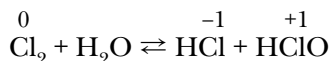


Для хлора, как элемента с высокой электроотрицательностью (по шкале Полинга 4,0), характерна степень окисления -1 ; в соединениях с более электроотрицательными элементами (фтором, кислородом и азотом) он проявляет положительные степени окисления $+1$, $+3$, $+5$, $+7$ и в отдельных случаях $+4$ и $+6$.

В отличие от водорода и фтора, в двухатомной молекуле хлора имеется дополнительная σ -связь, образованная по донорно-акцепторному механизму за счёт неподелённой электронной пары одного атома и свободной $3d$ -орбитали другого, что заметно упрочняет молекулу.

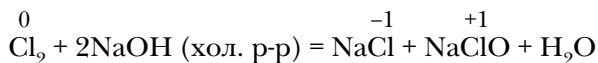
Распад Cl_2 на атомы становится заметным лишь при 1000°C (энергия диссоциации больше, чем у F_2 , и составляет 243 кДж/моль).

 Хлор обратимо реагирует с водой, при этом происходит диспропорционирование (см. § 20):

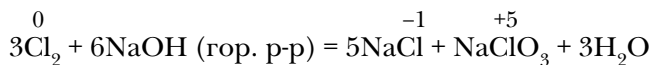


Химическое равновесие процессов взаимодействия галогенов с водой от хлора к иоду всё более смещается в сторону исходных веществ. Для иода физический процесс его растворения в воде преобладает над химическим взаимодействием.

Хлор реагирует с водными растворами щелочей. В ходе реакции также происходит диспропорционирование:



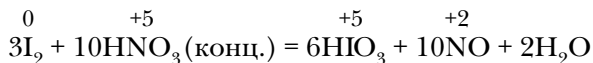
В горячем растворе щёлочи диспропорционирование происходит глубже:



Ослабление окислительной активности брома и иода сказывается и на уменьшении их склонности к реакциям диспропорционирования.

Снижение окислительной активности от фтора к иоду иллюстрируют следующие факты:

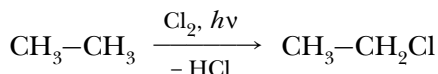
- иод, в отличие от фтора и хлора, окисляется концентрированной азотной кислотой:



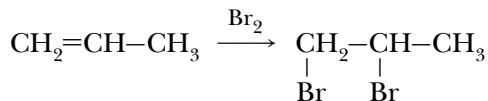
- галогены способны вытеснять друг друга из солей — галогенидов — и из галогеноводородов. *Фтор* вытесняет все остальные галогены из галогеноводородов и галогенидов (в растворах параллельно идёт реакция окисления воды). *Хлор* вытесняет бром и иод из HBr, бромидов, HI и йодидов. *Бром* вытесняет иод из йодидов и йодоводорода. *Иод* не вытесняет другие галогены из галогенидов.


Реакции галогенов с органическими веществами. Важнейшими являются реакции галогенов с органическими веществами. Перечислим некоторые из них.

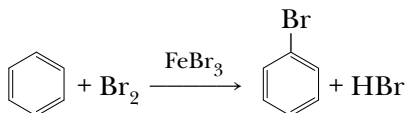
1. Реакция радикального галогенирования *алканов*:



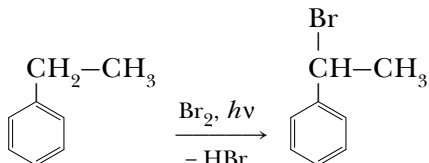
2. Реакция электрофильного присоединения к *алкенам*:



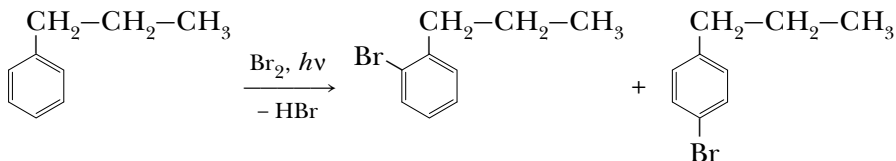
 3. Реакции с *ароматическими углеводородами*. Механизмы этих реакций могут быть разными. Например, бромирование бензола в присутствии катализатора является реакцией электрофильного замещения (S_E):



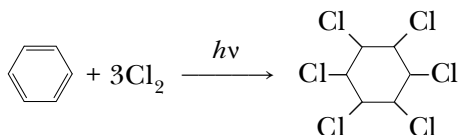
Бромирование этилбензола на свету осуществляется по радикальному механизму и относится к типу радикального замещения (S_R):



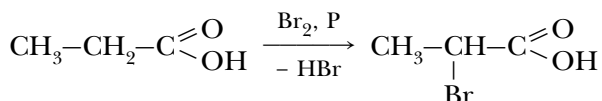
Бромирование пропилбензола с участием катализатора (FeBr_3) относится к типу электрофильного замещения (S_E) и приводит к образованию смеси *o*- и *p*-бромпроизводных:



А вот хлорирование бензола на свету относится к реакциям радикального присоединения (A_R):



4. Реакция α -галогенирования карбоновых кислот:



Кислород, озон и сера — неметаллы VIA-подгруппы

В VIA-группе находятся важнейшие неметаллы — *кислород* и *сера*.

Общая характеристика кислорода и серы. Электронная конфигурация валентного слоя в их атомах: ns^2np^4 . Элемент кислород образует два простых вещества (аллотропные модификации) — *кислород* O_2 и *озон* O_3 . В их молекулах связь ковалентная неполярная. Важнейшие свойства кислорода и серы как элементов и простых веществ представлены в таблице 29.

Кислород O_2 . При обычных условиях кислород — бесцветный газ, не имеет запаха, незначительно тяжелее воздуха. Кислород плохо растворяется в воде: 100 объёмов воды при 0°C растворяют 4,9 объёмов кислорода, однако он растворяется значительно лучше, чем азот и водород. *Жидкий кислород* — подвижная, слегка голубоватая жидкость, в твёрдом состоянии он имеет синий цвет.

Кислород — сильный окислитель. Он реагирует практически со всеми простыми веществами (кроме инертных газов, галогенов, благородных металлов). Кислород окисляет *металлы*:

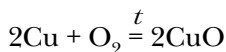
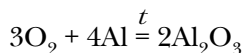
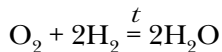
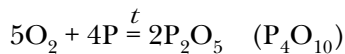


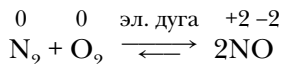
Таблица 29. Важнейшие свойства и электронное строение кислорода и серы

Свойства элементов					Свойства простых веществ			
Элемент	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, кДж/моль	Электроотрицательность (по шкале Полинга)	Электронная конфигурация валентного слоя	Простое вещество	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$ (при н. у.)
О	0,066	1313,9	3,44	$2s^2 2p^4$	O ₂	-219	-183	0,0014
					O ₃	-192	-112	—
S	0,104	999,6	2,58	$3s^2 3p^4$	S ₈	119	688	2,0700

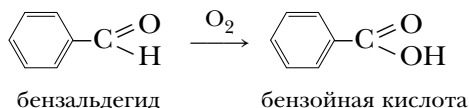
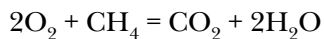
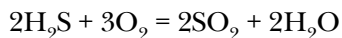
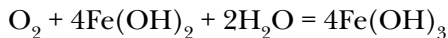
Кислород является также окислителем многих *неметаллов*. В некоторых случаях для того, чтобы началась реакция, требуется нагревание:



С азотом кислород реагирует при температуре электрической дуги:



Кислород окисляет многие *сложные вещества*, неорганические и органические:



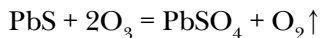
Озон O₃ при обычных условиях — газ синего цвета с резким запахом (от греч. *ozo* — «пахну»). *Жидкий озон* — вещество тёмно-синего, почти чёрного цвета. Сквозь слой жидкого озона толщиной всего 1 мм уже не видна светящаяся нить лампы накаливания. Растворимость озона в воде значительно


выше, чем кислорода: 100 объёмов воды при 0 °С растворяют 49 объёмов озона. **Озон ядовит**, предельно допустимым является его содержание в воздухе, равное $10^{-5}\%$. При этой концентрации хорошо ощущается его запах.

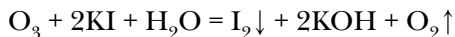
Озон взрывоопасен во всех агрегатных состояниях, но особенно в конденсированных (способен взрываться при воздействии внешнего импульса, например от удара).

Озон — один из сильнейших окислителей. Он более сильный окислитель, чем кислород. Взаимодействует непосредственно с галогенами, окисляя их до высших оксидов (например, Cl_2 до Cl_2O_7). Эта особенность озона позволяет использовать его для обеззараживания воды и дезинфекции воздуха. Озон непосредственно окисляет все металлы, кроме золота и платиновых металлов, а также большинство неметаллов.

Озон окисляет некоторые низшие оксиды до высших (например, SO_2 до SO_3), а сульфиды металлов — до сульфатов:




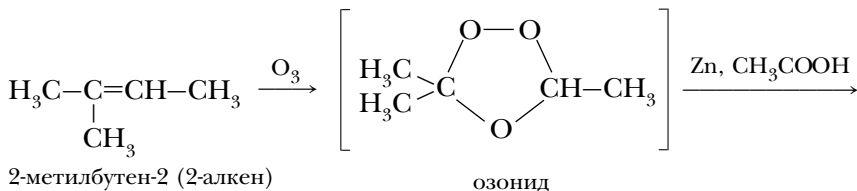
 Качественно и количественно наличие озона определяют с помощью раствора иодида калия:

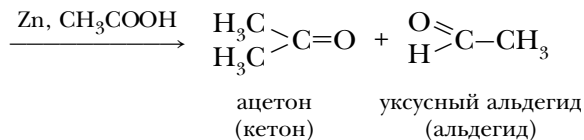


Если в воздух, содержащий озон, поместить бумажку, смоченную растворами KI и крахмала, то она тотчас же синеет. Этой реакцией пользуются для качественного обнаружения озона.

В отличие от кислорода, озон при обычной температуре окисляет многие органические вещества. Например, озон разрушает резиновые шланги, а при воздействии озонированного воздуха на эфир, спирт, смоченную скипидаром вату они воспламеняются.

 **Реакция озонирования** — обработка алкена озоном с последующим осторожным разложением образовавшегося на промежуточном этапе взрывчатого озонида водой в присутствии цинковой пыли — используется при расшифровке структуры неизвестного этиленового углеводорода (*реакция Гарриеса*). Продукты озонлиза — альдегиды и кетоны. При этом карбонильная группа $\text{C}=\text{O}$ в молекулах этих соединений оказывается при тех углеродных атомах, при которых в исходных алкенах была двойная связь. Так, при озонировании 2-метилбутена образуется смесь карбонильных соединений:





Сера. Сера является молекулярным веществом. Известны несколько аллотропных модификаций серы: ромбическая, моноклиная и пластическая сера. При обычных условиях устойчивой является ромбическая сера — твёрдое кристаллическое вещество жёлтого цвета. Кристаллы серы хрупкие, лёгкие ($\rho \approx 2 \text{ г/см}^3$) и легкоплавкие.

Как и у углерода, возможен переход одной аллотропной модификации в другую. Так, при выливании расплава серы в холодную воду образуется пластичная масса — пластическая сера, не имеющая кристаллического строения. Её макромолекулы образованы линейными цепями S_n . При хранении пластическая сера становится хрупкой, изменяет окраску и переходит в ромбическую модификацию (рис. 41).



Рис. 41. Формы и строение кристаллов серы: *а* — ромбической; *б* — моноклиной

Если медленно нагреть ромбические кристаллы выше 96°C , то они превращаются в моноклинную модификацию. В обеих модификациях молекулы серы находятся в форме восьмичленных колец, но упакованы они по-разному. Переход ромбической серы в моноклинную при 96°C является обратимым. При нагревании до 112°C сера плавится.

Сера проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Важнейшие химические свойства серы представлены в таблице 30.

Азот и фосфор — неметаллы VA-группы

Общая характеристика азота и фосфора. Важнейшие характеристики азота и фосфора приведены в таблице 31.

Электронная конфигурация валентного слоя в их атомах: ns^2np^4 . На этом слое нет вакантных орбиталей. Следовательно, электронная пара

Таблица 30. Окислительно-восстановительная двойственность серы

S — окислитель	S — восстановитель
<p>1. При нагревании взаимодействует со многими металлами:</p> $\begin{array}{ccc} 0 & 0 & t \quad +2 \quad -2 \\ \text{S} + \text{Fe} & = & \text{FeS} \end{array}$ <p style="text-align: center;">сульфид железа (II)</p> <p>При обычных условиях взаимодействует с ртутью:</p> $\begin{array}{ccc} 0 & 0 & +2 \quad -2 \\ \text{S} + \text{Hg} & = & \text{HgS} \end{array}$ <p style="text-align: center;">сульфид ртути (II)</p> <p>Это свойство серы используют для сбора пролитой ртути.</p> <p>2. Взаимодействует с водородом при нагревании:</p> $\begin{array}{ccc} 0 & 0 & +1 \quad -2 \\ \text{S} + \text{H}_2 & = & \text{H}_2\text{S} \end{array}$ <p style="text-align: center;">сероводород</p> <p>3. Взаимодействует с углеродом при нагревании:</p> $\begin{array}{ccc} 0 & 0 & -4 \quad +2 \\ 2\text{S} + \text{C} & = & \text{CS}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">сероуглерод</p>	<p>1. Взаимодействует со всеми галогенами:</p> $\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \lceil 6\bar{e} \rceil \\ \downarrow \end{array} & 0 & 0 \quad +6 \quad -1 \\ \text{S} + 3\text{F}_2 & = & \text{SF}_6 \end{array}$ <p style="text-align: center;">гексафторид серы</p> $\begin{array}{ccc} 0 & 0 & +1 \quad -1 \\ 2\text{S} + \text{Cl}_2 & = & \text{S}_2\text{Cl}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">дихлорид дисеры</p> <p>2. При нагревании сгорает в кислороде:</p> $\begin{array}{ccc} 0 & 0 & +4 \quad -2 \\ \text{S} + \text{O}_2 & = & \text{SO}_2 \end{array} \quad (280-360^\circ\text{C})$ <p style="text-align: center;">оксид серы (IV)</p> <p>3. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами:</p> $\begin{array}{ccc} 0 & +6 & t \quad +4 \\ \text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} & = & 3\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$ $\begin{array}{ccc} 0 & +5 & t \quad +6 \quad +4 \\ \text{S} + 6\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} & = & \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$
<p>Сера реагирует с концентрированными растворами щелочей (реакция диспропорционирования):</p> $\begin{array}{ccc} 0 & -2 & +4 \\ 3\text{S} + 6\text{KOH} & = & 2\text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \end{array}$	

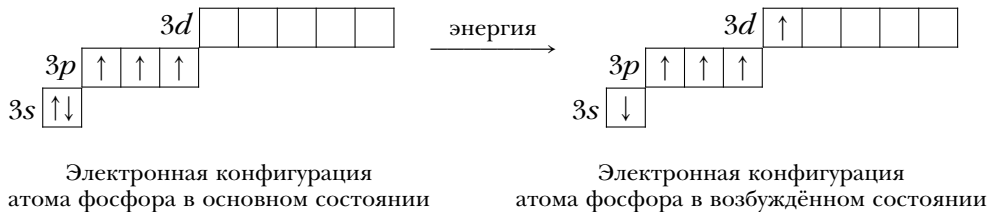
2s-подуровня не может быть распарена, максимальная валентность азота в соединениях — IV.

Азот проявляет степени окисления от –3 (минимальная отрицательная) до +5 (максимальная положительная). Примеры соединений с различными степенями окисления азота приведены в таблице 31.

Таблица 31. Важнейшие параметры элементов азота и фосфора

Параметры	Азот N	Фосфор P
Электронная конфигурация	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Возможные степени окисления	$ \begin{array}{ccccccc} -3 & -2 & -1 & 0 & +1 & +2 & +3 & +4 & +5 \\ \hline \text{NH}_3 & \text{N}_2\text{H}_2 & \text{NH}_2\text{OH} & \text{N}_2 & \text{N}_2\text{O} & \text{NO} & \text{N}_2\text{O}_3 & \text{NO}_2 & \text{N}_2\text{O}_5 \\ & & & & & & \text{HNO}_2 & & \text{HNO}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{ccccccc} -3 & 0 & +3 & +5 & & & \\ \hline \text{Ca}_3\text{P}_2 & \text{P}_4 & \text{PCl}_3 & \text{P}_2\text{O}_5 & & & \end{array} $
Радиус атома, нм	0,07	0,093
Энергия ионизации, кДж/моль	1402,3	1011,7
Электроотрицательность (по шкале Полинга)	3,04	2,19

На валентном слое атома фосфора, в отличие от азота, есть вакантные $3d$ -орбитали. В отличие от азота, фосфор может быть пятивалентным. В этом случае атомы фосфора находятся в возбуждённом состоянии.



Строение и физические свойства простых веществ азота и фосфора. Для азота не характерна аллотропия, элемент азот образует одно простое вещество — N_2 . Это молекулярное вещество, молекула азота образована двумя атомами азота, связь — тройная ковалентная неполярная (одна σ - и две π -связи) (рис. 42).

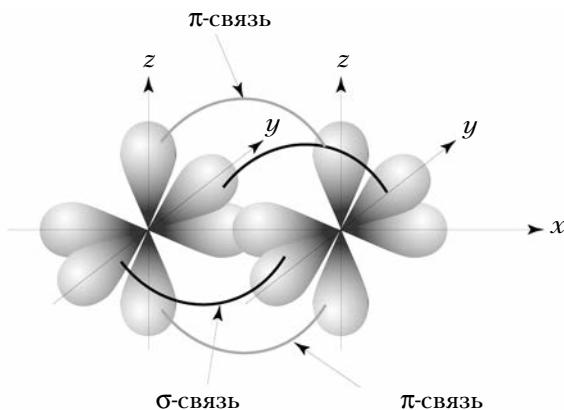


Рис. 42. Схема образования σ - и π -связей в молекуле азота

Тройная связь в молекуле азота чрезвычайно прочна, её энергия составляет 946 кДж/моль. Именно это обуславливает крайне низкую реакционную способность азота.

Молекулярный азот — газ (при обычных условиях), без цвета, без запаха, чуть легче воздуха ($D_v \approx 0,966$), плохо растворим в воде (рис. 43).

Азот (N) (греч. *a* — «не» и *zoe* — «жизнь», т. е. «безжизненный») — элемент № 14 периодической системы.

Свойства одного из компонентов воздуха, не поддерживающего дыхания и горения, впервые в 1772 г. описал шотландский химик Д. Резерфорд. Он назвал его ядовитым воздухом (*mephitic air*) (от лат. *mephitis* — «отравляющий газ»). Француз-



a



б

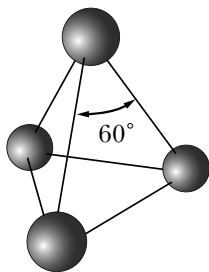
Рис. 43. Жидкий азот: *a* – ёмкости для хранения жидкого азота; *б* – «переливание» жидкого азота

ский химик А.Л. Лавуазье доказал, что открытый Резерфордом газ является самостоятельным элементом, и предложил его название – «азот». В переводе с немецкого азот – *stickstoff* – означает «удушливое вещество».

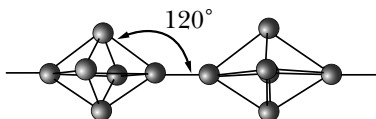
Это не совсем верно: азот, хоть и непригоден для дыхания, совершенно необходим для жизни; он входит в состав молекулы любого белка и нуклеиновой кислоты. В 1790 г. французский химик Жан Антуан Шаптал обнаружил, что «безжизненный газ» составляет часть молекулы уже известного химического вещества – селитры, одного из компонентов пороха; селитра в английском языке обозначается словом *niter*. В конце XVIII в. открытые газы называли словами с окончанием *-gen* (от греч. *genes* – «рождённый»). Следуя этому, Шаптал назвал новый газ *nitrogen* – «рождающий селитру».

В отличие от азота, элемент фосфор образует несколько простых веществ, среди которых наиболее известны: белый фосфор, красный фосфор, чёрный фосфор.

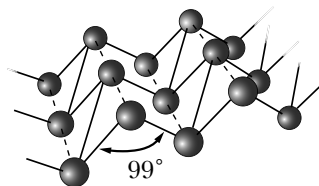
Белый фосфор (рис. 44, *a*) состоит из молекул P_4 тетраэдрического строения. Все связи P–P – одинарные ковалентные неполярные (σ -связи).



a



б



в

Рис. 44. Модели аллотропных модификаций фосфора: *a* – белый фосфор; *б* – красный фосфор; *в* – чёрный фосфор

Они легко разрываются, этим объясняется высокая химическая активность белого фосфора и склонность переходить (при хранении или при нагревании) в более стабильные полимерные модификации.

При обычных условиях — это твёрдое белое вещество, мягкое, как воск (легко режется ножом), летучее при слабом нагревании, легкоплавкое ($t_{\text{пл}} = 44^\circ\text{C}$), практически нерастворимое в воде (его хранят под слоем воды), но хорошо растворимое в неполярных растворителях (например, в сероуглероде CS_2). Уже при обычных условиях легко испаряется и в газообразном состоянии окисляется кислородом воздуха, освобождающаяся при этом энергия выделяется не в форме теплоты, а в виде света, что и является причиной свечения белого фосфора на воздухе.

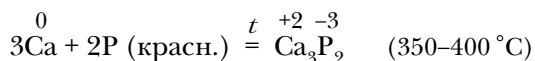
Красный фосфор (рис. 44, б) состоит из полимерных молекул P_n разной длины, состоящих из пирамидально связанных атомов.

Название «красный фосфор» используют для описания нескольких различных модификаций фосфора красного цвета.

Красный фосфор — это твёрдое аморфное вещество красного цвета (от тёмно-коричневого до красного и фиолетового), возгоняется при нагревании. При конденсации паров образуется белый фосфор. Красный фосфор нерастворим ни в воде, ни в сероуглероде, ни в других растворителях.

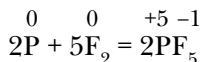
Чёрный фосфор (рис. 44, в) представляет собой вещество немолекулярного строения, кристаллическая решётка которого атомно-слоистая, с характерным для фосфора пирамидальным расположением связей. Чёрный фосфор твёрдый, по внешнему виду похож на графит, проводит электрический ток и имеет высокую температуру плавления (587°C).

Химические свойства азота и фосфора. Электроотрицательность элемента азота довольно высока, но химическая активность азота — простого вещества крайне низкая. Это обусловлено прочностью тройной связи в молекуле азота. Азот вступает в реакции, как правило, в жёстких условиях. Фосфор в обычных условиях намного более активное вещество, чем азот. *Фосфору присуща окислительно-восстановительная двойственность.* В роли окислителя фосфор выступает по отношению к металлам, образуя фосфиды:



По отношению к большинству неметаллов *фосфор выступает в роли восстановителя*. При недостатке окислителя обычно образуются соединения фосфора (III), при избытке — соединения фосфора (V).

Красный и белый фосфор уже при комнатной температуре самовоспламеняются во фторе и хлоре, реагируют с жидким бромом. В реакции с фтором происходит более глубокое окисление фосфора:



В таблице 32 представлены химические свойства азота, в которых он также проявляет окислительно-восстановительную двойственность.

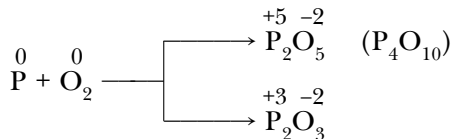
Таблица 32. Окислительно-восстановительная двойственность азота

N_2 — окислитель	N_2 — восстановитель
<p>1. Синтез аммиака:</p> $\begin{array}{c} \downarrow 6\bar{e} \\ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & \\ N_2 + 3H_2 & \xrightleftharpoons[t, p, Fe]{-3 +1} & 2NH_3 \end{array} \end{array} \quad (500^\circ C, 100 \text{ атм})$ <p style="text-align: center;">аммиак</p> <p>2. Образование нитридов:</p> $\begin{array}{c} \downarrow 6\bar{e} \\ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & +1 -3 \\ 6Li + N_2 & = & 2Li_3N \end{array} \end{array}$ <p style="text-align: center;">нитрид лития</p> <p>Остальные щелочные металлы не образуют нитридов, устойчивых в обычных условиях.</p> $\begin{array}{c} \downarrow 6\bar{e} \\ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & +2 -3 \\ 3Mg + N_2 & \xrightleftharpoons[800^\circ C]{=} & Mg_3N_2 \end{array} \end{array}$ <p style="text-align: center;">нитрид магния</p>	<p>1. Взаимодействие с кислородом при действии электрического разряда:</p> $\begin{array}{c} \downarrow 4\bar{e} \\ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & \\ N_2 + O_2 & \xrightleftharpoons[\text{эл. дуга}]{+2 -2} & 2NO \end{array} \end{array}$ <p>Выход продукта реакции обычно не превышает 10%.</p> <p>2. Под действием электрического разряда реагирует с фтором:</p> $\begin{array}{c} \downarrow 6\bar{e} \\ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & \\ N_2 + 3F_2 & \xrightleftharpoons[\text{эл. разряд}]{+3 -1} & 2NF_3 \end{array} \end{array}$ <p style="text-align: center;">фторид азота (III)</p>

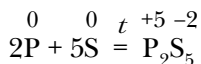
В реакциях фосфора с хлором и бромом могут образоваться PCl_3 и PBr_3 , но по мере повышения температуры глубина окисления фосфора возрастает — образуются PCl_5 и PBr_5 .

Фосфор сгорает на воздухе: в атмосфере кислорода белый фосфор самовоспламеняется при $50^\circ C$, красный — выше $250^\circ C$, чёрный — выше $400^\circ C$.

При этом образуются оксиды фосфора, в избытке кислорода — оксид фосфора (V):



При нагревании выше $100^\circ C$ фосфор бурно взаимодействует с серой с образованием смеси сульфидов (P_2S_5 , P_2S_3):



С водородом, в отличие от азота, фосфор практически не взаимодействует.

Фосфор восстанавливает азотную и серную концентрированные кислоты, хлораты и некоторые другие окислители. Так, например, каждый раз, зажигая спичку, мы проводим реакцию между бертолетовой солью, которая входит в состав спичечной головки, и красным фосфором, нанесённым на спичечный коробок (см. § 21).

Углерод и кремний — неметаллы IVA-группы

Неметаллами IVA-группы являются углерод и кремний.

Общая характеристика углерода и кремния. Более подробно рассмотрим свойства углерода и кремния. В таблице 33 приведены важнейшие характеристики этих элементов.

Почти во всех своих соединениях углерод и кремний *четырёхвалентны, их атомы находятся в возбуждённом состоянии*. Конфигурация валентного слоя атома углерода и кремния при возбуждении атома меняется:



На внешнем энергетическом уровне атомов углерода и кремния находится четыре неспаренных электрона. Радиус атома кремния больше, чем у углерода (см. табл. 33). На валентном слое атома кремния имеются вакантные $3d$ -орбитали, что обуславливает различия и в характере связей, которые образуют атомы кремния.

Степени окисления углерода и кремния меняются в интервале от -4 до $+4$.

Характерной особенностью углерода является его способность образовывать цепи: атомы углерода соединяются друг с другом и образуют устойчивые соединения. Аналогичные соединения кремния менее неустойчивы. *Способность углерода к цепеобразованию обуславливает существование огромного числа органических соединений.*

Таблица 33. Важнейшие характеристики элементов углерода и кремния

Параметры	Углерод	Кремний
Электронная конфигурация	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Возможные степени окисления	<div> <div>-4</div> <div> CH_4 C_2H_6 AlC_3 </div> <div>-3</div> <div> C_2H_4 </div> <div>-2</div> <div> C_2H_2 </div> <div>-1</div> <div> CaC_2 </div> <div>0</div> <div> C^0 </div> <div>+1</div> <div> C_2F_2 </div> <div>+2</div> <div> CO </div> <div>+3</div> <div> C_2F_6 </div> <div>+4</div> <div> CO_2 </div> </div>	<div> <div>-4</div> <div> Mg_2Si </div> <div>0</div> <div> Si^0 </div> <div>+2</div> <div> SiO </div> <div>+4</div> <div> SiO_2 SiF_4 </div> </div>
Радиус атома, нм	0,077	0,117
Энергия ионизации, кДж/моль	1086,2	786,5
Электроотрицательность (по шкале Полинга)	2,50	1,80

К неорганическим соединениям углерода относятся такие соединения, как оксиды, угольная кислота, карбонаты и гидрокарбонаты, карбиды. Остальные соединения углерода являются органическими. Углерод – главный элемент органической химии.

Для элемента углерода характерна аллотропия. Его аллотропные модификации – *алмаз, графит, карбин, фуллерен*. Кремний образует простое вещество – *кристаллический кремний*. Существует *аморфный кремний* – порошок белого цвета (без примесей). Свойства алмаза, графита и кристаллического кремния приведены в таблице 34.

Таблица 34. Некоторые свойства алмаза, графита и кремния

Свойства	Алмаз	Графит	Кремний
Кристаллическая решётка	Атомная	Переходная между молекулярной и металлической	Атомная
Агрегатное состояние (при обычных условиях)	Твёрдое	Твёрдое	Твёрдое
Цвет	Бесцветный	Серый	Серый с синим оттенком
Твёрдость	Самый твёрдый минерал (10 баллов по шкале Мооса)	Мягкий	Достаточно твёрдый
Отношение к деформациям	Хрупкий	Хрупкий	Хрупкий
Оптические свойства	Сильно преломляет свет	Непрозрачный	Непрозрачный, очень блестящий
Электропроводность	Не проводит электрический ток	Проводит электрический ток	Полупроводник
Термостойчивость	Высокая ($t_{\text{возг}} = 3500\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Высокая ($t_{\text{возг}} = 3700\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Высокая ($t_{\text{пл}} = 1420\text{ }^{\circ}\text{C}$)
Плотность, г/см ³	3,5	2,5	2,3



Аллотропия. Некоторые химические элементы могут существовать в виде двух или нескольких простых веществ, отличающихся своими физическими и химическими свойствами. Например, углерод существует в виде графита, алмаза, карбина и фуллерена. Несколько простых веществ дают также такие элементы, как сера, селен, фосфор, олово и др. В 1841 г. шведский химик Й. Берцелиус предложил называть такие различные формы существования одного элемента аллотропными состояниями вещества (от греч. *allos* – «другой» и *trope* – «изменять», «изменение»). Аллотропия вызывается либо образованием различных кристаллических форм, либо различным числом атомов химического элемента в молекуле простого вещества (например, для элемента кислорода существуют два простых вещества – кислород O_2 и озон O_3).

На рисунке 45 представлены модели аллотропных модификаций углерода.

Причина различий в физических свойствах графита и алмаза обусловлена разным *строением кристаллической решётки*. Модели кристаллических решёток алмаза и графита изображены на рисунке 46. В кристаллической структуре **алмаза** (см. рис. 46, *а*) с элементарной ячейкой, имеющей форму куба, атомы углерода образуют пространственную трёхмерную сетку, в которой каждый атом соединён с четырьмя ближайшими соседями и образует четыре равноценные прочные σ -связи с соседними углеродными атомами. Эти связи направлены к вершинам тетраэдра (как в молекуле CH_4), что соответствует sp^3 -гибридному состоянию углеродного атома. Симметричность и прочность $C-C$ -связей в кристалле алмаза обуславливают исключительную прочность этой аллотропной модификации и отсутствие у неё электропроводности.

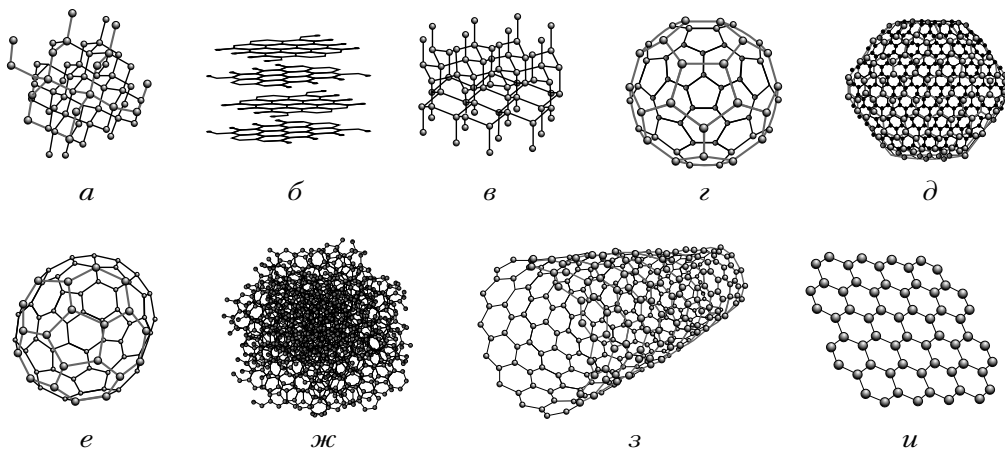


Рис. 45. Аллотропные модификации углерода: *а* – алмаз; *б* – графит; *в* – лонсдейлит; *г* – фуллерен (букибол) C_{60} ; *д* – фуллерен C_{540} ; *е* – фуллерен C_{70} ; *ж* – аморфный углерод; *з* – углеродная нанотрубка; *и* – графен

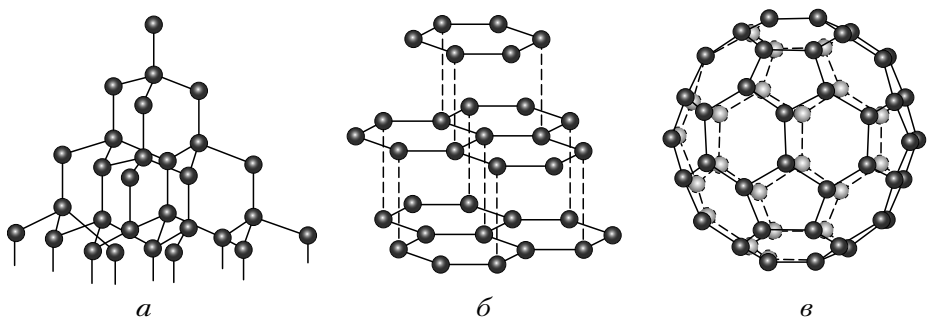




Рис. 46. Расположение атомов углерода в кристалле алмаза (а) и графита (б) и в молекуле фуллерена (в)

В кристалле **графита** (см. рис. 46, б) каждый атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации и образует три прочные равноценные σ -связи с соседними атомами углерода в одной плоскости под углом 120° , формируя слой, состоящий из плоских шестичленных колец.

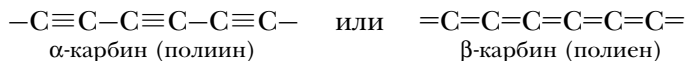
 Название **графит** происходит от греческого *grapho* — «пишу», «рисую». Родина графитового карандаша — Италия. Во времена Леонардо да Винчи появились первые угольные карандаши-штифты (*штифт* — стержень).

Уголь вследствие высокой пористости обладает свойством сорбировать (удерживать на своей поверхности) газы, а затем при нагревании их десорбировать — «высвободить». В годы Первой мировой войны впервые было применено химическое оружие. Для защиты от токсичных газов эффективным оказался противогаз, действие которого основано на сорбционных свойствах угля. Противогаз был изобретён химиком Н.Д. Зелинским — профессором Московского университета.

Кроме того, каждый атом углерода имеет один неспаренный электрон на негибризованной p -орбитали, перпендикулярной плоскости сетки. Эти электроны образуют общую систему π -связей. Связь между слоями осуществляется за счёт относительно слабых межмолекулярных сил. Слои расположены таким образом, что атом углерода одного слоя находится над центром шестичленного цикла другого. Длина связи С—С в шестичленных циклах составляет 0,142 нм, расстояние между слоями — 0,335 нм. В результате связи между слоями менее прочные, чем связи между атомами внутри слоя. Это объясняет свойства графита: он мягок, легко расслаивается, имеет серый цвет и металлический блеск, электропроводен и химически более активен, чем алмаз.

 Возможно ли превратить графит в алмаз? Да. Такой процесс осуществим в жёстких условиях: при давлении примерно 5000 МПа и при температуре от 1500 до 3000 °С в течение нескольких часов в присутствии катализатора (Ni). Основную массу продукции составляют небольшие кристаллы (от 1 до нескольких миллиметров) и алмазная пыль.

Карбин — аллотропная модификация углерода, в которой атомы углерода находятся в sp -гибридном состоянии и образуют линейные цепи типа:



Расстояние между этими цепями меньше, чем между слоями графита, за счёт более сильного межмолекулярного взаимодействия. Карбин представляет собой чёрный порошок, является полупроводником. Химически он более активен, чем графит.

Фуллерен (см. рис. 46, *в*) — аллотропная модификация углерода, образованная молекулами C_{60} . На сферической поверхности молекулы C_{60} атомы углерода располагаются в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников. Все фуллерены C_{60} , C_{70} , C_{84} и т. д. представляют собой замкнутые структуры из атомов углерода в sp^2 -гибридном состоянии. Негибридизованные электроны π -связей делокализованы, как в ароматических соединениях. Кристаллы фуллерена относятся к молекулярному типу.

Графен (см. рис. 45, *и*) — аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом. Графен — одно из самых прочных веществ, обладает высокой теплопроводностью и другими свойствами, благодаря которым он займёт достойное место среди современных материалов. Графен был получен в 2004 г.



Новая аллотропная модификация углерода. Бакминстерфуллерен — молекула C_{60} — аллотропная модификация углерода (см. рис. 45). Ещё в начале 70-х гг. XX в. её существование независимо друг от друга предсказали советские химики Д. Бочвар и Е. Гальперин и японский физик Е. Осава. В 1985 г. C_{60} получен экспериментально Р. Керлом, Г. Крото и Р. Смолли, а в 1990 г. В. Кречмером и Д. Хаффманом был предложен способ получения фуллеренов C_{60} .

Это соединение существенно отличается от алмаза и графита. В фуллерене плоская сетка шестиугольников (графитовая сетка) свёрнута и «сшита» в замкнутую сферу. При этом часть шестичленных углеродных циклов преобразуется в пятичленные. Образуется структура усечённого *икосаэдра*, который имеет десять осей симметрии третьего порядка, шесть осей симметрии пятого порядка. Каждая вершина этой фигуры имеет трёх ближайших соседей. Каждый шестиугольник граничит с тремя шести- и тремя пятичленными циклами, а каждый пятичленный углеродистый цикл граничит только с шестичленными циклами. Атомы углерода в C_{60} , образующие сферу, связаны между собой ковалентной связью. Толщина сферической оболочки — 0,1 нм, радиус молекулы C_{60} — 0,357 нм. Длина связи C—C в пятиугольнике — 0,143 нм, в шестиугольнике — 0,139 нм.

Молекулы высших фуллеренов C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{84} , C_{164} , C_{192} , C_{216} также имеют форму замкнутой поверхности. Фуллерены с $n < 60$ оказались неустойчивыми, хотя из чисто топологических соображений наименьшим возможным фуллереном является правильный додекаэдр C_{20} .

Кристаллический фуллерен, названный *фуллеритом*, имеет гранецентрированную кубическую решётку.

Реакционная способность углерода зависит от его аллотропной модификации. Углерод в виде алмаза и графита довольно инертен, устойчив к действию кислот, щелочей, что позволяет изготавливать из графита тигли, электроды и т. д.

По отношению к большинству неметаллов углерод выступает в роли *восстановителя*. При нагревании (600–700 °С) графит сгорает в кислороде или на воздухе (табл. 35). При температуре выше 1000 °С образуется преимущественно оксид углерода (II) СО. Углерод реагирует с фтором, но не взаимодействует с другими галогенами. При температуре примерно 700–800 °С уголь вступает в реакцию с серой с образованием сероуглерода.

Уголь является хорошим восстановителем и по отношению ко многим сложным веществам. С помощью угля можно восстанавливать некоторые

Таблица 35. Окислительно-восстановительная двойственность углерода

С — восстановитель	С — окислитель
<p>1. Горение:</p> $\overset{0}{\text{C}} + \overset{0}{\text{O}_2} = \overset{+4}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}_2}$ <p>2. Карботермия:</p> $\overset{0}{\text{C}} + 2\overset{0}{\text{CuO}} \xrightarrow{t} 2\overset{0}{\text{Cu}} + \overset{+2}{\text{CO}} \quad (1200^\circ\text{C})$ <p style="text-align: center;">кокс</p> $\overset{0}{2\text{C}} + \overset{+4}{\text{SnO}_2} \xrightarrow{t} \overset{0}{\text{Sn}} + \overset{+2}{2\text{CO}} \quad (800\text{--}900^\circ\text{C})$ <p style="text-align: center;">кокс</p> <p>3. Взаимодействие с водяным паром:</p> $\overset{0}{\text{C}} + \overset{+1}{\text{H}_2\text{O}} \rightleftharpoons \overset{t}{\text{CO}} + \overset{+2}{\text{H}_2}$ <p>4. Взаимодействие с кислотами-окислителями:</p> $\overset{0}{\text{C}} + \overset{+6}{2\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{конц.}) \xrightarrow{t} \overset{+4}{\text{CO}_2\uparrow} + \overset{+4}{2\text{SO}_2\uparrow} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\overset{0}{\text{C}} + \overset{+5}{4\text{HNO}_3} (\text{конц.}) \xrightarrow{t} \overset{+4}{\text{CO}_2\uparrow} + \overset{+4}{4\text{NO}_2\uparrow} + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>1. Взаимодействие с водородом:</p> $\overset{0}{\text{C}} + \overset{0}{2\text{H}_2} \xrightarrow{600^\circ\text{C}, p, \text{Pt}} \overset{-4}{\text{C}}\overset{+1}{\text{H}_4}$ <p>2. Взаимодействие с металлами:</p> $\overset{0}{2\text{C}} + \overset{0}{\text{Ca}} \xrightarrow{t} \overset{+2}{\text{CaC}_2}\overset{-1}{\text{C}}$ $\overset{0}{3\text{C}} + \overset{0}{4\text{Al}} \xrightarrow{t} \overset{+3}{\text{Al}_4\text{C}_3}\overset{-4}{\text{C}}$

металлы из их оксидов при нагревании (*карботермия*). Он взаимодействует с водяным паром при $t = 800\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, с концентрированными серной и азотной кислотами.

Уголь может также выступать и в роли окислителя, например по отношению к металлам и водороду. Он взаимодействует с водородом при высоких давлениях (примерно 10 МПа), повышенной температуре и при наличии катализатора, образуя метан и другие углеводороды.

Примеры химической двойственности углерода представлены в таблице 35.

Кремний. Существует только одна устойчивая аллотропная модификация кремния, кристаллическая решётка которой подобна решётке алмаза: атомы кремния находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Кремний – твёрдое, тугоплавкое ($t_{\text{пл}} = 1412\text{ }^{\circ}\text{C}$), очень хрупкое вещество тёмно-серого цвета с металлическим блеском, при стандартных условиях – полупроводник.

Кристаллический кремний достаточно инертен, в аморфной форме – более активен. Реакция кремния с фтором протекает при обычных условиях (табл. 36). С хлором реакция идёт при температуре около $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, при более сильном нагревании кремний реагирует с бромом и иодом.

Кремний сгорает в кислороде (при температуре около $1200\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) с об-

Таблица 36. Окислительно-восстановительная двойственность кремния

Si – восстановитель	Si – окислитель
<p>1. Реакция с фтором:</p> $\overset{0}{\text{Si}} + 2\overset{0}{\text{F}}_2 = \overset{+4}{\text{Si}}\overset{-1}{\text{F}}_4$ <p>2. Горение:</p> $\overset{0}{\text{Si}} + \overset{0}{\text{O}}_2 = \overset{+4}{\text{Si}}\overset{-2}{\text{O}}_2$ <p>3. Взаимодействие с щелочами:</p> $\overset{0}{\text{Si}} + 2\overset{+1}{\text{NaOH}} + \overset{+1}{\text{H}}_2\text{O} = \overset{+4}{\text{Na}_2\text{SiO}_3} + \overset{0}{2\text{H}_2} \uparrow$	<p>Взаимодействие с металлами:</p> $\overset{0}{\text{Si}} + 2\overset{0}{\text{Mg}} = \overset{+2}{\text{Mg}_2}\overset{-4}{\text{Si}}$

разованием диоксида кремния, взаимодействует с азотом (при температуре около $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) и с углеродом (при температуре около $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$), образуя соответственно Si_3N_4 (нитрид кремния) и SiC (карбид кремния, карборунд). В отличие от углерода, кремний непосредственно не реагирует с водородом.

С водными растворами кислот кремний не реагирует, кислоты-окислители его пассивируют. В отличие от углерода, кремний растворяется в щелочах. При сплавлении кремния с металлами могут образовываться *силициды*.

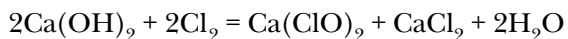
Распространённость, получение и применение неметаллов

Из минералов, содержащих **фтор**, наибольшее значение имеют CaF_2 — плавиновый шпат, или флюорит; Na_3AlF_6 — криолит; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ — фторапатит.

Фтор широко применяется для синтеза различных хладагентов и полимерных материалов — фторопластов (например, тефлона), обладающих высокой химической стойкостью.

В природе встречается лишь один изотоп фтора — ^{19}F .

Хлор представлен в природе изотопами ^{35}Cl и ^{37}Cl . Хлор используется в качестве окислителя в разных отраслях химической промышленности, для стерилизации питьевой воды, в органическом синтезе (получение хлорсодержащих растворителей, пестицидов и др.), в металлургии цветных металлов, для получения различных отбеливающих средств, например белильной, или хлорной, извести:



Бром обычно сопутствует хлору в его калийных минералах. Природный бром состоит из двух стабильных изотопов: ^{79}Br (50,69 %) и ^{81}Br (49,31 %), иод — из одного ^{127}I .

Иод применяется как антисептическое и противовоспалительное средство.

Молекулярный **кислород** входит в состав атмосферного воздуха, его объёмная доля в нём составляет примерно 21 %. Синтез **озона** из кислорода происходит под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны около 185 нм. Такой процесс осуществляется в верхних слоях атмосферы, за счёт чего в ней существует озоновый слой, задерживающий губительную для всего живого коротковолновую ультрафиолетовую радиацию Солнца. Максимальная концентрация озона выявляется на высоте 25–30 км от поверхности Земли. В приземном слое атмосферы содержание озона обычно находится в пределах 10^{-7} – 10^{-6} %; он образуется в атмосфере при электрических разрядах.

В воздухе, содержащем примесь озона, гибнут патогенные микроорганизмы, поэтому озонированный действием тихого электрического разряда воздух используется для дезинфекции помещений и обеззараживания питьевой воды.

Азот применяется для создания инертной среды при проведении некоторых реакций. Азот является сырьём для синтеза аммиака, который, в свою очередь, используется для получения удобрений.

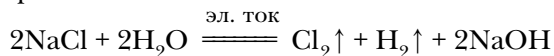
Основная область использования **фосфора** — производство спичек. Кроме того, фосфор применяется в металлургии, для синтеза фосфорорганических соединений, к числу которых относятся ядовитые средства для борьбы с насекомыми-вредителями (инсектициды). Фосфор применяется для получения некоторых полупроводников (фосфидов галлия GaP и индия InP).

Фосфор также используется для получения оксида фосфора (V). Последний является сильным водоотнимающим реагентом.

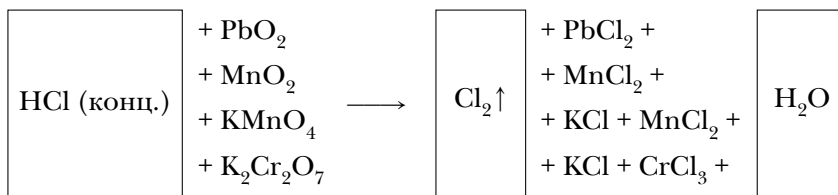
Получение неметаллов

Из-за высокой химической активности **фтора** и прочности его соединений получение фтора в свободном состоянии возможно лишь электролизом расплавов его соединений. Обычно для этих целей используют смесь HF и KF.

Хлор в промышленности получают электролизом водного раствора или расплава хлорида натрия. В ходе электролиза раствора наряду с хлором образуется и водород:



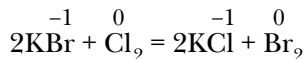
Лабораторные способы получения хлора основаны на окислении хлора в соляной кислоте с помощью распространённых в лабораторной практике окислителей:



Бром и иод получают, окисляя бромиды и иодиды:

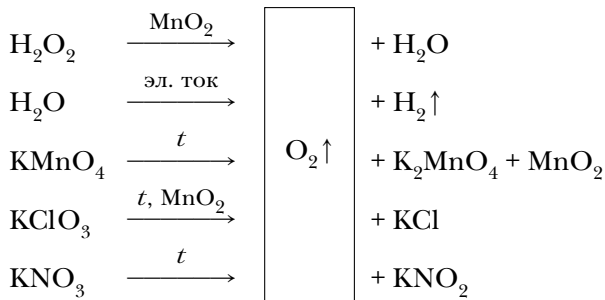


При получении брома в качестве окислителя часто используют хлор:



Кислород в промышленности получают перегонкой жидкого воздуха. Способ основан на том, что у азота и кислорода разные температуры кипения (–196 и –183 °С соответственно).

Лабораторные способы получения кислорода представлены на схеме:



Для получения **озона** пользуются действием тихих электрических разрядов на кислород. Приборы для получения озона называются озонаторами (рис. 47).

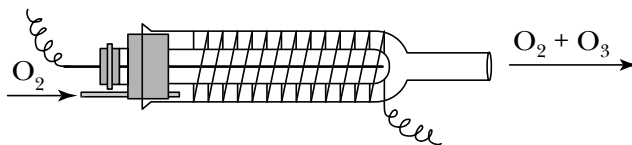
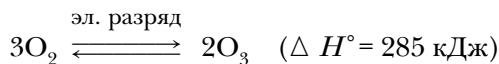


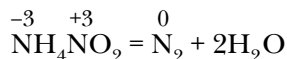
Рис. 47. Озонатор

Основную часть озонатора (см. рис. 47) составляют две вставленные одна в другую стеклянные трубки, между которыми пропускают хорошо высушенный кислород (или воздух). Через внутреннюю трубку проходит металлический стержень, а наружная обмотана металлической спиралью. Стержень и спираль присоединяют к полюсам источника высокого напряжения (6–15 кВ). Тихий разряд происходит в пространстве между стенками внутренней и внешней трубок. Выходящий из озонаторов кислород содержит несколько процентов озона (не больше 10 %). Присутствие влаги сильно снижает выход озона.

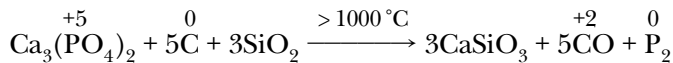
Преобразование кислорода в озон выражается уравнением:



Азот в промышленности получают наряду с кислородом перегонкой жидкого воздуха. *Лабораторным способом* получения азота является термическое разложение нитрита аммония:



Сырьём для получения **фосфора** служат фосфориты, основным компонентом которых является ортофосфат кальция. Фосфориты измельчают, смешивают с песком и углём и прокаливают в электропечах без доступа воздуха. Происходит восстановление фосфора:



При столь высоких температурах фосфор образуется в виде двухатомных молекул P_2 .

Такие аллотропные модификации **углерода**, как алмаз и графит, добывают из природных источников. **Сер**а также находится в природе в самородном состоянии.

Основные выводы

1. Для неметаллов характерны сравнительно малые радиусы атомов, высокие значения энергий ионизации и электроотрицательности.
2. Неметаллы как простые вещества могут иметь молекулярное (например, бром, азот, белый фосфор) или атомное (алмаз, кремний) строение. Среди неметаллов распространено явление аллотропии – существование одного элемента в виде нескольких простых веществ.
3. Характерной химической особенностью неметаллов является их высокая окислительная способность.
4. Кислород – важнейший окислитель, он взаимодействует практически со всеми простыми веществами (кроме благородных газов, галогенов, благородных металлов).
5. Для серы характерна окислительно-восстановительная двойственность.
6. Углерод и кремний имеют много общего. Связи C–C, в отличие от связей Si–Si, достаточно устойчивы и прочны, это обуславливает существование огромного количества (> 10 млн) органических веществ. Углерод – основной элемент органического мира, а кремний – неорганического, минерального.

Ключевые понятия. Неметаллы • Аллотропия • Химические свойства неметаллов • Получение и применение неметаллов

Вопросы и задания

- ◆ 1. Перечислите характерные особенности строения и физических свойств неметаллов.
- ◆ 2. Составьте уравнения возможных реакций между приведёнными далее веществами, выбирая их попарно: хлор, кальций, кислород, вода.
- ❖ 3. Приведите не менее пяти примеров реакций неметаллов друг с другом. Составьте уравнения реакций и обозначьте переход электронов. Укажите окислитель и восстановитель.
- ❖ 4. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения веществ:
 - а) хлорид натрия → соляная кислота → хлор → хлорид калия → хлор → хлорид фосфора(V);
 - б) пероксид водорода → кислород → вода → гидроксид натрия → хлорат натрия → кислород → озон;
 - в) сера → сероводород → оксид серы(IV) → оксид серы(VI) → серная кислота → сульфат натрия;
 - г) азот → аммиак → оксид азота(II) → оксид азота(IV) → азотная кислота → азот;
 - д) фосфор → фосфид магния → фосфин → оксид фосфора(V) → ортофосфорная кислота → фосфат натрия → фосфат бария.

- ❖ 5. Окисление иода избытком хлора провели двумя способами: а) в газовой фазе; б) в водном растворе. Будут ли различаться продукты окисления? Напишите уравнения соответствующих реакций.
- ◆ 6. Почему галогены плохо растворяются в воде?
- 7. Подготовьте реферат на тему «Фосфор — химический элемент мысли и жизни».
- 8. Подготовьте сообщения к творческому семинару «Беру патент на идею!» на темы: «Новые аллотропные модификации углерода», «Графен — продукт нанотехнологий» и др.

§ 33. Водородные соединения неметаллов

В этом параграфе мы рассмотрим свойства водородных соединений неметаллов 2-го и 3-го периодов. Запишем их формулы и дадим названия:

CH_4	NH_3	H_2O	HF
метан	аммиак	вода	фтороводород
SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
силан	фосфин	сероводород	хлороводород

Строение и физические свойства

Водородные соединения неметаллов — вещества молекулярного строения. Связь в их молекулах — ковалентная, от слабополярной (SiH_4) до сильнополярной (HF). С возрастанием атомного номера неметалла полярность связи в его водородном соединении увеличивается в периоде и снижается в группе.

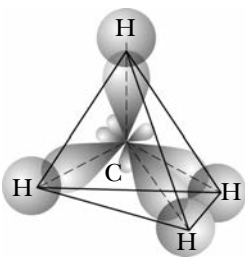
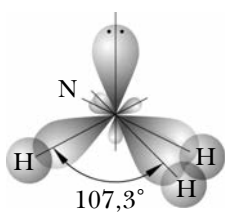
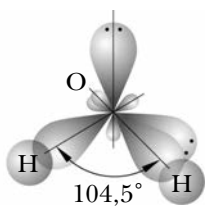
Атомные номера возрастают				
	C	N	O	F
ЭО	2,55	3,04	3,44	3,98
	CH_4	NH_3	H_2O	HF
Полярность связи возрастает				

ЭО			<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="width: 10px; height: 100px; border-left: 1px solid black; margin-right: 5px;"></div> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg); font-size: small;">Полярность связи уменьшается</div> </div>
F	3,98	HF	
Cl	3,16	HCl	
Br	2,96	HBr	
I	2,66	HI	

В таблице 37 представлены схемы образования σ -связей и пространственные конфигурации молекул водородных соединений.

Физические свойства водородных соединений приведены в Приложении 8.

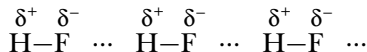
Таблица 37. Степень гибридизации и пространственная конфигурация молекул водородных соединений

Молекулярная формула	Структурная формула	Тип гибридизации центрального атома	Пространственная конфигурация молекулы	Схема образования химических связей
CH ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	sp^3	Тетраэдрическая	
NH ₃	$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$		Треугольная пирамида	
H ₂ O	$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{O}}: \\ \\ \text{H} \end{array}$		Угловая	

Среди водородных соединений неметаллов есть *газы*, которые плохо растворяются в воде (метан и другие углеводороды), и те, которые обладают высокой растворимостью в воде. Аммиак очень хорошо растворяется в воде: при 20 °С в 1 объеме воды растворяется около 700 объемов аммиака! Это объясняется образованием водородных связей между молекулами NH₃ и H₂O. Высокую растворимость в воде имеют галогеноводороды: 1 объем воды при 20 °С поглощает 450 объемов HCl.

Из-за способности образовывать водородные связи и вступать в донорно-акцепторное взаимодействие жидкие HF, H₂O, NH₃ являются хорошими ионизирующими растворителями.

Молекула HF сильно полярна и способна образовывать ассоциаты:

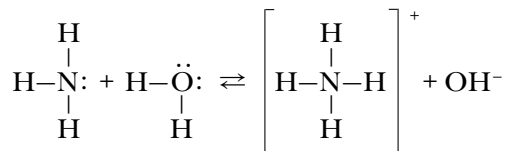


Рассмотрим химические свойства водородных соединений неметаллов в двух аспектах: кислотно-основном и окислительно-восстановительном.

Химические свойства водородных соединений неметаллов

Кисотно-основные свойства. Кислотно-основные свойства водородных соединений неметаллов изменяются в широких пределах. У метана и силана (CH_4 и SiH_4) они практически не выражены. В их молекулах нет неподелённых электронных пар, а полярность связей C–H и Si–H слишком мала для того, чтобы отщеплялся ион H^+ . Аммиак NH_3 и фосфин PH_3 обладают основными свойствами.

Аммиак является лучшим акцептором протонов, чем вода. В растворе аммиака имеет место следующее превращение:

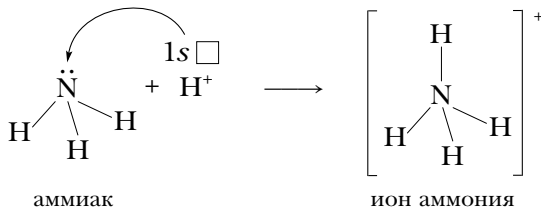


Появление ионов OH^- создаёт щелочную среду. Значение константы диссоциации водного раствора аммиака составляет:

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Данная реакция протекает в незначительной степени: в 1М растворе только 0,4 % молекул аммиака и воды ионизируется.

Аммиак и фосфин являются основаниями и с позиций *протолитической теории* (их молекулы способны присоединять H^+), и с позиций *теории Льюиса* (в молекуле аммиака и фосфина имеется неподелённая электронная пара).



В результате присоединения протона к молекулам аммиака и фосфина образуются соответственно ионы аммония NH_4^+ и фосфония PH_4^+ .

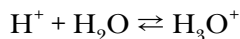
Молекула фосфина PH_3 , как и молекула аммиака NH_3 , имеет форму тригональной пирамиды. Дипольный момент молекулы фосфина значительно ниже, чем у молекулы аммиака. Электронодонорные свойства фосфина выражены существенно слабее и проявляются лишь при действии очень сильных кислот.

Вода H_2O является уникальным веществом, *амфолитом*. В результате автопротолиза воды (см. § 18) появляются ионы H^+ и OH^- :



Таким образом, вода обладает амфотерными свойствами, являясь и кислотой, и основанием одновременно.

В молекуле воды на атоме кислорода имеются неподелённые электронные пары, поэтому она способна присоединять H^+ (с образованием иона гидроксония). В свете этого можно отнести воду к *основаниям Льюиса* и основаниям с позиций *теории Брёнстеда – Лоури*:



Сероводород H_2S (так же как селеноводород и теллуrowодород) проявляет слабые кислотные свойства. Его молекулы диссоциируют в водном растворе с образованием ионов H^+ :

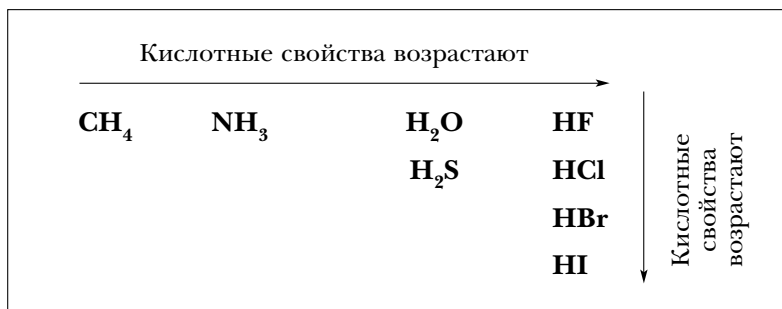


В молекулах галогеноводородов полярность связи $\text{H} \rightarrow \text{Hal}$ существенно больше. Они проявляют кислотные свойства в растворах в гораздо большей степени, чем водородные соединения элементов VIA-группы. Фтороводородная (плавиковая) кислота является слабой кислотой:

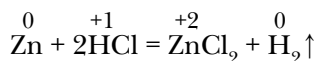
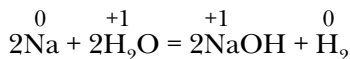



Хлороводородная (соляная), бромоводородная и иодоводородная — сильные кислоты. В группах с возрастанием атомного номера неметалла кислотные свойства соответствующего водородного соединения усиливаются. Так, если HF — слабая кислота ($\alpha = 8\%$ в 0,1M растворе), то иодоводородная — самая сильная из бескислородных кислот.

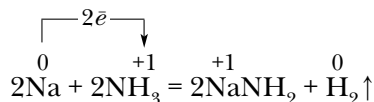
Выше отмечалось, что полярность связи $\text{H} \rightarrow \text{Hal}$ с возрастанием атомного номера уменьшается. Почему же тогда сила кислот в ряду водородных соединений галогенов $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ возрастает? Дело в том, что в подгруппе с возрастанием атомного номера увеличивается и радиус атома. Эффективность перекрывания атомных орбиталей в случае $\text{H}-\text{F}$ больше и связь $\text{H}-\text{F}$ прочнее, чем $\text{H}-\text{I}$. Поэтому связь $\text{H}-\text{I}$ легче подвергается диссоциации по гетеролитическому пути.



Окислительно-восстановительные свойства. Галогеноводороды и водородные соединения VIA-группы могут проявлять *окислительные* свойства в реакциях с металлами за счёт водорода в степени окисления +1:

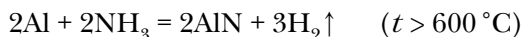
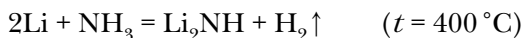


 Окислительными свойствами обладает и аммиак: жидкий аммиак может растворять некоторые активные металлы (щелочные, щёлочноземельные, Mg, Al). Растворённый в аммиаке металл постепенно реагирует с NH_3 , образуя амид:



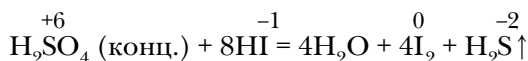
В данном случае NH_3 выступает в роли окислителя за счёт H^{+1} .

При нагревании аммиак взаимодействует с щелочными и щёлочноземельными металлами, бериллием, магнием и алюминием. В результате таких реакций образуются амиды и нитриды:



Для галогеноводородов (кроме HF), H_2S , H_2Se и H_2Te характерны *восстановительные* свойства, обусловленные галогеном в степени окисления -1 или халькогеном в степени окисления -2.

В растворе галогеноводороды проявляют восстановительные свойства за счёт галогенид-аниона в растворе. Так, иодоводородная кислота проявляет сильные восстановительные свойства:

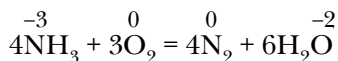


Вспомните, восстановительные свойства иодоводорода выражены настолько сильно, что он восстанавливает карбоновые кислоты до алканов.

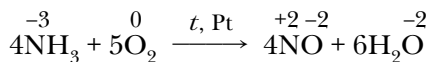
Восстановительная активность водородных соединений усиливается в подгруппах с увеличением атомного номера элемента. Так, если иодоводород — сильнейший восстановитель, для фтороводорода восстановительные свойства не характерны. Восстановительные свойства хлороводорода можно иллюстрировать реакциями концентрированной соляной кислоты с такими окислителями, как KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (один из способов получения хлора описан в § 33).

Рассмотрим восстановительные свойства аммиака. В аммиаке и фосфине азот и фосфор находятся в минимальной отрицательной степени окисления -3 , восстановительные свойства для данных водородных соединений весьма характерны.

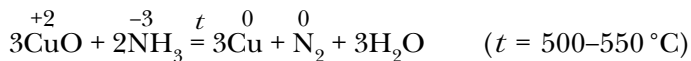
При нагревании аммиак окисляется кислородом до азота (горение аммиака):



А в присутствии катализатора (сплав Pt и Rh) окисление идёт глубже с образованием оксида азота (II):

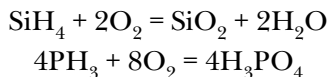


Аммиаком можно восстановить некоторые неактивные металлы или металлы средней активности из их оксидов:

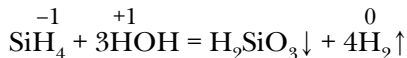


На восстановительной способности NH_3 основано применение хлорида аммония NH_4Cl для очистки поверхностей металлов при пайке от их оксидов.

Устойчивость водородных соединений. Метан и другие углеводороды, аммиак, вода, сероводород и галогеноводороды являются устойчивыми соединениями. А вот силан и фосфин легко окисляются на воздухе, воспламеняются при температуре 150°C :



Силан легко подвергается гидролизу:



Гидролиз протекает полностью и необратимо.

Основные выводы

1. Водородные соединения неметаллов имеют молекулярное строение. Полярность ковалентной связи $H \rightarrow E$ возрастает в периодах с увеличением атомного номера неметалла. В группах с увеличением атомного номера неметалла полярность связи уменьшается.
2. Аммиак и фосфин обладают основными свойствами; вода является амфолитом; сероводород и галогеноводороды проявляют кислотные свойства.
3. Кислотные свойства водородных соединений неметаллов возрастают в группах с увеличением атомного номера неметалла.
4. Для некоторых водородных соединений неметаллов характерны восстановительные свойства (NH_3 , HI).

Ключевые понятия. Водородные соединения неметаллов • Кислотно-основные свойства • Окислительно-восстановительные свойства • Устойчивость

Вопросы и задания

- ◇ 1. Составьте уравнения реакций, с помощью которых из фосфата кальция можно получить фосфин.
- ◇ 2. С чем связана высокая реакционная способность и химическая неустойчивость силана и фосфина? Подтвердите ответ уравнениями реакций.
- ◇ 3. Как изменяются восстановительные свойства водородных соединений неметаллов в группах и в периодах с возрастанием атомного номера неметалла? Ответ мотивируйте.
- ❖ 4. Составьте уравнения четырёх-пяти реакций, в ходе которых образуется: а) аммиак; б) хлороводород.
- ❖ 5. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно доказать: а) кислотные свойства бромоводорода; б) способность бромоводорода выступать в роли окислителя в водных растворах; в) восстановительные свойства бромоводорода.
- ❖ 6. С какими органическими веществами реагирует бромоводород? Составьте не менее пяти уравнений реакций с участием органических веществ разных классов.
- ❖ 7. Как, используя в качестве исходных веществ диоксид кремния и воду, получить силан? Составьте уравнения соответствующих реакций.
- ❖ 8. Почему основные свойства у фосфина выражены слабее, чем у аммиака?
- 9. Подготовьте доклады к творческому семинару «Эрудицион» на темы «Уникальные свойства воды», «Тяжёлая вода», «Комплексное воздействие минеральных вод на организм человека».

§ 34. Высшие оксиды и гидроксиды неметаллов

Высшие оксиды неметаллов 2-го и 3-го периодов

Высшие оксиды неметаллов 2-го и 3-го периодов — вещества *молекулярного строения* (за исключением SiO_2 и B_2O_3). В их молекулах — ковалентная полярная связь. Рассмотрим некоторые из них.

Оксид серы(VI) SO_3 (триоксид серы, серный ангидрид). Центральный атом в молекуле этого соединения (S) находится в состоянии sp^2 -гибридизации, пространственная конфигурация молекулы — плоский треугольник (рис. 48).

Оксид фосфора(V) (фосфорный ангидрид). Это вещество в парообразном состоянии имеет состав P_4O_{10} . Молекулы P_4O_{10} состоят из четырёх тетраэдров PO_4 , каждый из которых связан с соседними через атом кислорода (рис. 49). Твёрдый оксид фосфора(V) имеет несколько модификаций, различающихся расположением тетраэдров PO_4 .

Оксид углерода(IV) CO_2 (диоксид углерода, углекислый газ). В его молекуле связи ковалентные полярные двойные. Атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации, образуя две σ - и две π -связи, молекула линейная (рис. 50, а). При этом дипольный момент молекулы $\mu = 0$, так как сумма векторов смещения электронной плотности равна нулю (рис. 50, б).

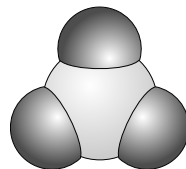


Рис. 48. Модель молекулы оксида серы(VI)

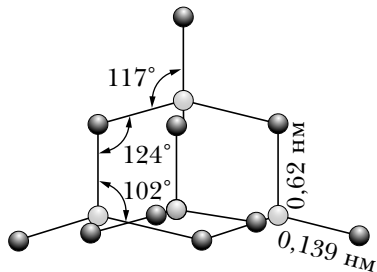
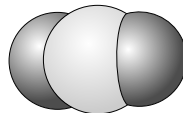
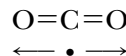


Рис. 49. Модель молекулы оксида фосфора(V)



а



б

Рис. 50. Строение молекулы оксида углерода(IV): а — модель; б — структурная формула

Оксид кремния(IV) SiO_2 (диоксид кремния, или кремнезём). Это вещество немолекулярного строения, его кристаллическая решётка — *атомная*. Каждый атом кремния образует четыре ковалентные связи, направленные к вершинам тетраэдра. Кристаллы SiO_2 состоят из цепочек тетраэдров, связанных между собой через атомы кислорода (рис. 51).

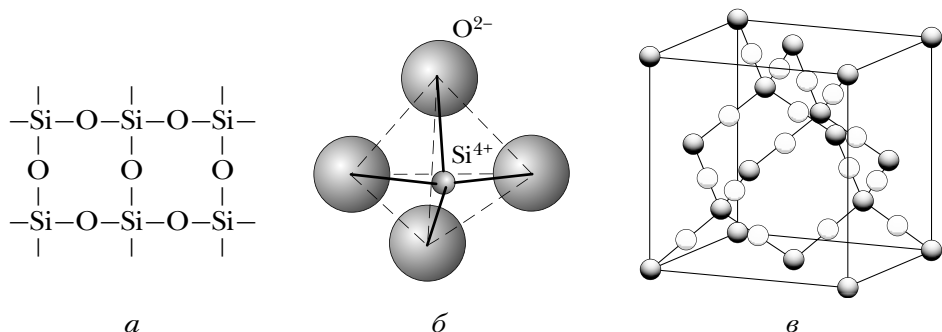


Рис. 51. Строение молекулы оксида кремния (IV) SiO_2 :

a — схема в плоскостном изображении; *б* — расположение атомов кремния и кислорода в тетраэдрической конфигурации; *в* — модель кристаллической решётки

Существует большое количество кристаллических модификаций диоксида кремния. При температурах до 575°C устойчив α -кварц. При температуре 575°C он переходит в β -кварц, который, в свою очередь, при 867°C превращается в γ -тридимит, и т. д. Все превращения кварца обратимые и равновесные. В осно-

ве структуры всех форм диоксида кремния лежит тетраэдрическая конфигурация, в которой атом кремния расположен в центре тетраэдра, а атомы кислорода — в вершинах тетраэдра. Различные модификации различаются разными способами соединения этих тетраэдров через общие для соседних тетраэдров атомы кислорода.

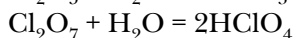
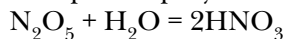
Диоксид кремния в природе образует множество различных минералов — горный хрусталь (рис. 52), агат, яшму и др.



Рис. 53. Друзы горного хрусталя

Физические свойства высших оксидов неметаллов. Эти свойства приведены в таблице 38. Среди высших оксидов неметаллов при обычных условиях встречаются *твёрдые вещества* (N_2O_5 , P_2O_5 , SiO_2), *газы* (CO_2) и *жидкости* (Cl_2O_7 , SO_3).

Химические свойства высших оксидов неметаллов. Характерным химическим свойством высших оксидов неметаллов является взаимодействие с водой — *гидратация*, в результате которой образуются соответствующие кислоты:



Отметим некоторые особенности этой реакции для оксидов неметаллов IVA-группы. При взаимодействии оксида углерода (IV) устанавливаются следующие равновесные состояния:

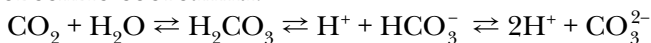


Таблица 38. Физические свойства высших оксидов неметаллов
2-го и 3-го периодов

Формула	Агрегатное состояние (при общ. усл.), цвет	Темпера- тура плавления, °С	Темпера- тура кипения, °С	Плотность, г/см ³
CO ₂	Газ, без цвета и запаха	-57,0 (5 атм)	-78,5	0,00198
SiO ₂	Твёрдое кристалличе- ское вещество белого цвета	Зависит от модифи- кации SiO ₂	2950,0	Зависит от модифи- кации SiO ₂
N ₂ O ₅	Твёрдое полимерное кристаллическое вещество белого цвета. При комнатной температуре медленно разлагается	41,0	Разлагается	1,64
P ₂ O ₅ (P ₄ O ₁₀)	Существует в аморф- ном, стеклообразном и кристаллическом состоянии, без цвета и запаха, расплывает- ся на воздухе	422,0	591,0	2,39 (аморфн.) 2,74 (стекло- обр.) 2,28 (кр.)
SO ₃	Бесцветная жидкость; в твёрдом состоянии — белые кристаллы	16,8	44,7	1,97
Cl ₂ O ₇	Бесцветная тяжёлая маслянистая летучая жидкость	-90,0	83,0	1,86


Получившаяся угольная кислота нестабильна и разлагается с образова-
нием углекислого газа и воды.

В молекуле CO₂ кратные связи очень прочные, образование H₂CO₃ энер-
гетически невыгодно. Поэтому, несмотря на хорошую растворимость угле-
кислого газа в воде, основная его масса в растворе находится в виде гидра-
тированного оксида и лишь небольшая часть — в форме угольной кислоты.
Из всего количества растворённого CO₂ только 0,3 % связывается с водой
с образованием H₂CO₃.

Оксид кремния(IV) с водой не взаимодействует. Это связано с особенно-
стями его строения: вспомните, кристаллическая решётка диоксида крем-
ния — атомная.

Высшие гидроксиды неметаллов 2-го и 3-го периодов

Высшими гидроксидами углерода и кремния являются угольная H_2CO_3 и кремниевые (H_2SiO_3 и H_4SiO_4) кислоты. Высшими гидроксидами азота и фосфора являются соответственно азотная кислота HNO_3 и фосфорные кислоты: ортофосфорная — H_3PO_4 , метафосфорная — HPO_3 , дифосфорная — $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

 В концентрированных водных растворах (>14 моль/л) азотная кислота существует в форме *орто*-азотной кислоты H_3NO_4 , представляя собой слабый электролит. При разбавлении раствора она превращается в HNO_3 .

Высший гидроксид серы — серная кислота H_2SO_4 , а хлора — хлорная кислота HClO_4 .

Высшие гидроксиды неметаллов (кроме кремниевой кислоты) — вещества *молекулярного строения*. Рассмотрим некоторые из высших гидроксидов неметаллов.

Азотная кислота. В молекуле HNO_3 химические связи ковалентные полярные.

Степень окисления азота равна $+5$, а валентность азота — IV. Азот не может быть пятивалентным, так как нет вакантных орбиталей на втором энергетическом уровне, необходимых для возбуждения атома. Одна электронная пара, обеспечивающая π -связь атома азота с двумя атомами кислорода, принадлежит одновременно трём атомам: двум атомам кислорода и атому азота — трёхцентровая связь. Графическая формула и модель молекулы азотной кислоты представлены на рисунке 53.

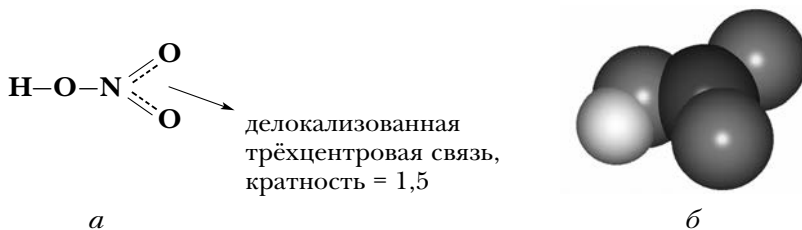
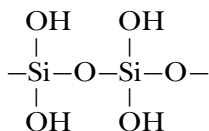
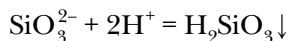


Рис. 53. Строение молекулы HNO_3 : *a* — графическая формула; *б* — модель молекулы

Кремниевая кислота осаждается в виде полимерного соединения. Формулы кремниевой кислоты H_2SiO_3 (*мета*-форма) и H_4SiO_4 (*орто*-форма) отражают соотношение элементов в соединении, но не истинный состав. Состав кремниевой кислоты можно изобразить в виде схемы:

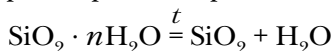


Кремниевую кислоту получают взаимодействием силикатов щелочных металлов с сильными кислотами:



Осаждение кремниевой кислоты приводит к образованию геля (студня) переменного состава $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n > 2$). Над осадком в разбавленном растворе существует мономерная слабая ортокремниевая кислота H_4SiO_4 . Соединение мономерного состава H_2SiO_3 не выделено.

Кремниевая кислота при нагревании разлагается:



Физические свойства гидроксидов неметаллов. Физические свойства и некоторые важнейшие особенности высших гидроксидов неметаллов второго и третьего периодов приведены в таблице 39.

Таблица 39. Свойства гидроксидов неметаллов второго и третьего периодов

Формула	Особенности	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
H_2CO_3	Существует только в разбавленных растворах		
H_2SiO_3	Существует только в полимерной форме	При нагревании разлагается	
HNO_3	При обычных условиях — бесцветная жидкость, в 1,5 раза тяжелее воды, летуча, дымит на воздухе, смешивается с водой в неограниченном количестве. Концентрированный раствор окрашен в жёлтый цвет, который придаёт раствору NO_2 , образованный вследствие частичного разложения HNO_3	–41,60	82,60
H_3PO_4	В безводном состоянии образует бесцветные гигроскопичные кристаллы. Смешивается с водой в любых соотношениях. При нагревании теряет воду, превращаясь сначала в дифосфорную $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, а затем в полифосфорные кислоты	42,35	548,00
H_2SO_4	Бесцветная маслянистая жидкость, хорошо растворима в воде (смешивается с водой в неограниченном количестве), гигроскопична. При растворении в воде выделяется значительное количество теплоты	10,40	296,00–340,00 (разлагается)
HClO_4	Бесцветная гигроскопичная легкоподвижная жидкость. Смешивается с водой в неограниченном количестве	–101,00	120,50

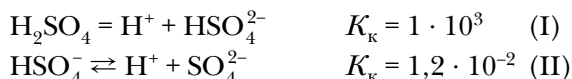
Химические свойства гидроксидов неметаллов. Рассмотрим химические свойства гидроксидов неметаллов второго и третьего периодов.

Кисотно-основные свойства высших гидроксидов неметаллов данных периодов проявляются в ярко выраженных кислотных свойствах. Сила соответствующих кислот возрастает с увеличением атомного номера неметалла в периоде:



Так, если кремниевая кислота является чрезвычайно слабой ($K_{\text{к}} = 2,2 \cdot 10^{-10}$), то ортофосфорная кислота средней силы ($K_{\text{к}} = 7,52 \cdot 10^{-3}$ (I)), а серная ($K_{\text{к}} = 1,0 \cdot 10^3$ (I)) и хлорная — сильные кислоты.

Серная кислота — сильный электролит, в водных растворах диссоциирует ступенчато практически полностью:



Хлорная кислота HClO_4 — самая сильная из известных кислородсодержащих кислот ($K_{\text{к}} = 1,0 \cdot 10^8$).

Кислотные свойства высших гидроксидов неметаллов проявляются в реакциях с основаниями, амфотерными гидроксидами, основными и амфотерными оксидами. Более подробно об этих реакциях сказано в § 28.

Окислительно-восстановительные свойства высших гидроксидов неметаллов проявляются как окислительные благодаря тому, что неметаллы в гидроксидах имеют высшую положительную степень окисления. Однако в большей мере эти свойства выражены у азотной и серной концентрированных кислот.

Сравним свойства азотной и ортофосфорной кислот (табл. 40). Обе проявляют общие свойства кислот, но азотная кислота является сильным электролитом, а ортофосфорная — слабым. Окислительные свойства характерны для азотной кислоты за счёт азота в степени окисления +5, а ортофосфорная кислота их проявляет только за счёт иона H^+ .

Таблица 40. Сравнительная характеристика химических свойств азотной и ортофосфорной кислот

HNO_3	H_3PO_4
1	2
Сильная одноосновная кислота $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ $(K_{\text{к}} = 4,36 \cdot 10)$	Слабая трёхосновная кислота. Диссоциирует ступенчато: $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $K_{\text{к}} = 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ (I)}$

1	2
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $K_{\text{к}} = 6,31 \cdot 10^{-8} \text{ (II)}$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ $K_{\text{к}} = 1,26 \cdot 10^{-12} \text{ (III)}$
Проявляют общие свойства кислот : взаимодействуют с основаниями, амфотерными гидроксидами, основными и амфотерными оксидами, вытесняют слабые и более летучие кислоты из солей	
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 = 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$3\text{KOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $3\text{OH}^- + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$ $3\text{MgO} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{NaNO}_3 +$ $+ \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	$3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \uparrow +$ $+ 3\text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = 2\text{PO}_4^{3-} + 3\text{CO}_2 \uparrow +$ $+ 3\text{H}_2\text{O}$ В отличие от HNO_3 , может образовывать кислые соли: $2\text{KOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{K}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{KOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Окислительная способность	
Окисляет металлы не за счёт H^+ , а за счёт N^{+5} . (Подробнее эти особенности рассмотрены в § 35.) $\overset{0}{\text{Cu}} + \overset{+5}{4\text{HNO}_3} (\text{конц.}) = \overset{+2}{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} +$ $\overset{+4}{2\text{NO}_2} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\overset{0}{3\text{Cu}} + \overset{+5}{8\text{HNO}_3} (\text{разб.}) = \overset{+2}{3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} +$ $\overset{+2}{2\text{NO}} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	Окислительные свойства проявляются только за счёт иона H^+ . Однако реакции со многими металлами тормозятся образованием нерастворимых фосфатов. Например, магний реагирует с H_3PO_4 , но скорость реакции падает из-за образования нерастворимого фосфата: $\overset{0}{3\text{Mg}} + \overset{+1}{2\text{H}_3\text{PO}_4} = \overset{+2}{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2} \downarrow + \overset{0}{3\text{H}_2} \uparrow$

1	2
<p>Реагирует с некоторыми неметаллами, способными проявлять восстановительные свойства.</p> $\overset{0}{\text{C}} + 4\overset{+5}{\text{HNO}_3}(\text{конц.}) \xrightarrow{t} \overset{+4}{\text{CO}_2} \uparrow + 4\overset{+4}{\text{NO}_2} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\overset{0}{\text{P}}(\text{красн.}) + 5\overset{+5}{\text{HNO}_3}(\text{конц.}) \xrightarrow{t} \overset{+5}{\text{H}_3\text{PO}_4} + 5\overset{+4}{\text{NO}_2} + \text{H}_2\text{O}$ $\overset{0}{\text{S}} + 6\overset{+5}{\text{HNO}_3}(\text{конц.}) \xrightarrow{t} \overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4} + 6\overset{+4}{\text{NO}_2} + 2\text{H}_2\text{O}$	
Отношение к нагреванию	
<p>Концентрированная азотная кислота разлагается (окислительно-восстановительная реакция):</p> $\overset{+5}{4\text{HNO}_3} \rightleftharpoons \overset{-2}{4\text{NO}_2} + \overset{0}{2\text{H}_2\text{O}} + \overset{+4}{\text{O}_2} \uparrow$	<p>Ортофосфорная кислота теряет воду, превращаясь в дифосфорную, а затем в полифосфорные кислоты (реакция происходит без изменения степеней окисления):</p> $2\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{t} \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$

Основные выводы

1. Высшие оксиды неметаллов 2-го и 3-го периодов проявляют кислотные свойства, соответствующие им гидроксиды — кислоты.
2. В периоде с увеличением атомного номера элемента кислотные свойства высших гидроксидов возрастают.
3. Азотная и концентрированная серная кислоты проявляют свойства окислителя за счёт аниона кислотного остатка.

Ключевые понятия. Высшие оксиды неметаллов • Высшие гидроксиды неметаллов

Вопросы и задания

- ◇ 1. Выпишите формулы, назовите и укажите их характер в кислотно-основных взаимодействиях высших оксидов и соответствующих гидроксидов неметаллов 2-го и 3-го периодов.
- ◇ 2. Углерод и кремний – элементы IVA-группы, обладают сходными свойствами. Сравните температуры плавления и кипения CO_2 и SiO_2 . С чем связаны очевидные различия в значениях данных физических величин?
- ❖ 3. Как, используя серу и воду, а другие вещества только в качестве катализаторов, получить серную кислоту?
- ❖ 4. Какие гидроксиды неметаллов 2-го и 3-го периодов проявляют свойства окислителей за счёт аниона кислотного остатка? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.
- ❖ 5. Объясните, почему валентность и степень окисления азота в азотной кислоте численно не совпадают. Какие особенности строения молекулы азотной кислоты вы могли бы отметить?
- ◆ 6. Почему для азотной кислоты, в отличие от ортофосфорной, характерны окислительные свойства? Приведите примеры, доказывающие свойства азотной кислоты как окислителя.
- ◆ 7. Сравните свойства азотной и азотистой кислот. Какая кислота сильнее? Почему?
- 8. Подготовьте реферат на тему «Биологические функции оксида азота».

§ 35. Металлы — простые вещества. Характерные свойства металлов



Около 6000 лет назад человек стал использовать новые вещества, которые обладали рядом общих свойств: их можно было вытягивать в проволоку, ковать, меняя их форму (рис. 54); они имели характерный блеск, высокую тепло- и электропроводность. Это — металлы. Возможно, название произошло от греческого *metallon* — «шахта», «рудник». Поскольку новый материал встречался гораздо реже, чем использовавшиеся ранее камень и дерево, его приходилось тщательно искать, а по-гречески *metallan* и означает «искать».

Рис. 54. Обработка металла

Положение металлов в периодической системе

Среди химических элементов большинство — *металлы*. Металлами являются все элементы подгрупп В (*d*-элементы), лантаноиды и актиноиды (*f*-элементы), элементы IA-, IIА- и IIIА-групп (кроме водорода и бо-

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIБ	VIIIБ				IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H																		He
Li	Be											B		C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al		Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

Рис. 55. Положение металлов в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева (символы металлов даны на сером фоне, курсивом выделены символы благородных газов)

ра). В IVA-группе это Ge, Sn, Pb; в VA-группе — Sb и Pb, в VIA-группе — Te (рис. 55).

Отметим **основные особенности**, присущие атомам металлов:

- сравнительно большой радиус атомов;
- невысокие значения энергии ионизации и электроотрицательности;
- небольшое число валентных электронов на внешнем энергетическом уровне.

Особенности строения металлов

Среди более четырёх сотен простых веществ большинство — *металлы*. Напомним, что металлы имеют *металлическую кристаллическую решётку*, элементы которой связаны металлической связью. Особенности её строения были изучены в § 3.

Известны различные типы металлических кристаллических решёток: кубическая (Po), кубическая гранецентрированная (Al, Pb, Fe, Cu, Ag), кубическая объёмноцентрированная (Cr, Fe, щелочные металлы), гексагональная (Mg). В кубической кристаллической решётке атомы расположены в вершинах куба. Если металл имеет кубическую объёмноцентрированную решётку, его атомы расположены не только в вершинах куба, но и в его центре. В кубической гранецентрированной решётке атомы наряду с вершинами куба находятся в центре его граней. А в основе гексагональной решётки лежит *гексагон* — шестиугольник, в центре и вершинах которого расположены атомы металла. Расположение атомов в таких решётках схематически показано на рисунке 56.

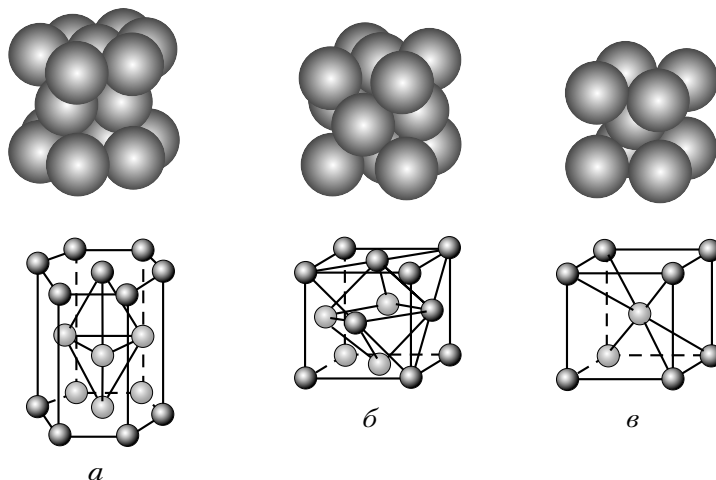


Рис. 56. Различные типы кристаллических решёток металлов:
а — гексагональная; *б* — кубическая гранецентрированная;
в — кубическая объёмноцентрированная

Особенности строения металлов, наличие металлической связи обуславливают их физические и химические свойства.

Физические свойства металлов

Какие же физические свойства отличают металлы от других веществ? Все металлы (кроме ртути) при обычных условиях являются *твёрдыми веществами*, имеют характерный *металлический блеск*, который обусловлен способностью металлов отражать падающий на их поверхность свет. Причина этого — в строении металлической кристаллической решётки, в узлах которой расположены атомы или катионы металлов, связанные относительно свободными делокализованными электронами — «*электронным газом*».

В наибольшей степени свойство металлов отражать световые лучи проявляется у серебра и индия, что нашло применение при изготовлении зеркал и рефлекторов.

Характерными свойствами металлов являются *пластичность* и *ковкость*. Металлы сравнительно легко прокатываются в тонкие листы, из них можно вытягивать проволоку и т. д. При различных деформациях изделия из металлов, как правило, не ломаются. Самым пластичным металлом является золото. Из золотого шарика диаметром 2 мм можно вытянуть 1 км золотой проволоки! Золото можно прокатить в тончайшую фольгу толщиной всего 10^{-3} – 10^{-4} мм.

Наличие свободных электронов в кристалле металла обуславливает *высокую тепло- и электропроводность* металлов. Они являются проводниками первого рода. Это — проводники с электронной проводимостью. Наиболее высокая электропроводность у серебра, несколько меньше — у меди, далее следуют золото и алюминий. Именно поэтому электрические провода изготавливают из меди и алюминия.

В зависимости от *плотности* металлы подразделяют на тяжёлые ($\rho > 5 \text{ г/см}^3$) и лёгкие ($\rho < 5 \text{ г/см}^3$). К лёгким металлам относятся, например, магний, алюминий. К тяжёлым — золото, серебро, медь, свинец. Наибольшую плотность имеет осмий ($\rho = 22,48 \text{ г/см}^3$). Наименьшее значение плотности среди металлов у лития ($\rho = 0,534 \text{ г/см}^3$).

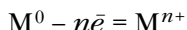
По *температуре плавления* металлы подразделяют на легкоплавкие ($t_{\text{пл}} < 1000^\circ\text{C}$) и тугоплавкие ($t_{\text{пл}} > 1000^\circ\text{C}$). К легкоплавким металлам относят щелочные металлы, олово, кадмий, свинец. Тугоплавкими являются медь, серебро, хром. Самое высокое значение температуры плавления — у вольфрама (3370°C), самым легкоплавким металлом является ртуть ($-38,87^\circ\text{C}$), а затем — цезий ($+28,5^\circ\text{C}$).

Металлы различаются по *магнитным свойствам*. Ферромагнитные материалы способны намагничиваться даже при действии слабых магнитных полей (Fe, Co, Ni), парамагнитные материалы проявляют слабую способность к намагничиванию (Al, Cr, Ti), диамагнитные материалы не притягиваются к магниту (Bi, Cu, Sn).

Различаются металлы и своей *твёрдостью*. Щелочные металлы и индий являются мягкими, легко режутся ножом. Одним из самых твёрдых металлов является хром.

Общие химические свойства металлов

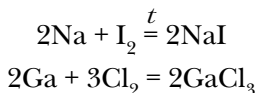
Все реакции с участием металлов являются окислительно-восстановительными. Поскольку в атомах металлов содержится мало валентных электронов, в химических реакциях они преимущественно выступают в роли восстановителей, т. е. отдают электроны. Схема окислительно-восстановительной реакции (М — металл):



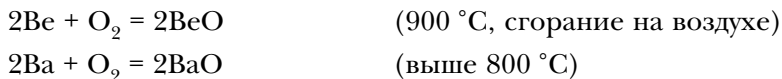
Металлы вступают в реакции со многими простыми и сложными веществами.

Реакции металлов с простыми веществами. Металлы реагируют с галогенами, кислородом, серой, азотом, фосфором, углеродом и водородом. Все эти реакции являются окислительно-восстановительными.

1. Реакции с галогенами. Практически все металлы реагируют с галогенами. С иодом (за редким исключением) нагревание является обязательным условием реакции:

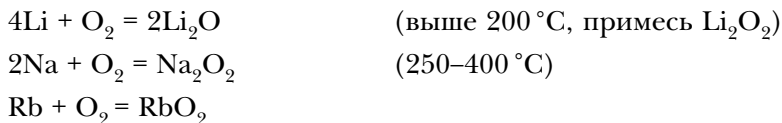


2. Реакции с кислородом. Большинство металлов реагирует с кислородом, окисляясь до соответствующих оксидов:



Не реагируют с кислородом только металлы, расположенные в конце ряда напряжений металлов: Ag, Au, Pt.

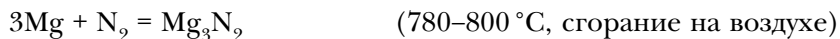
При сгорании щелочных металлов образуются пероксиды и супероксиды, и только при сгорании лития образуется оксид:



3. Реакции с серой. Многие металлы реагируют с серой при нагревании с образованием соответствующих сульфидов:



4. Реакции с азотом и фосфором. С азотом металлы реагируют при нагревании, образуя нитриды:

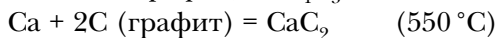


И только литий взаимодействует с азотом уже при комнатной температуре.

При нагревании металлы реагируют с фосфором с образованием фосфидов:



5. Реакции с углеродом. При взаимодействии металлов с углеродом (в виде графита) образуются карбиды:

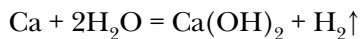


6. Реакции с водородом. Щелочные металлы, а также магний и щёлочноземельные металлы при нагревании реагируют с водородом с образованием гидридов:



Реакции металлов со сложными веществами. Рассмотрим реакции металлов с водой, кислотами, щелочами и солями.

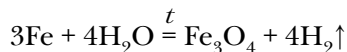
1. Реакции с водой. С водой реагируют металлы, расположенные в ряду напряжений металлов *левее* кадмия Cd. Щелочные и щёлочноземельные металлы взаимодействуют с водой весьма активно с образованием щелочей и водорода:



Остальные металлы реагируют с водой *при особых условиях*.

Так, магний вступает в реакцию с кипящей водой с образованием оксида магния и водорода. Алюминий, лишённый защитной оксидной плёнки, активно реагирует с водой с образованием гидроксида алюминия и водорода. Металлы, расположенные в ряду напряжений за алюминием (до Cd), взаимодействуют с водой намного менее активно с образованием оксидов и водорода.

Так, раскалённое железо реагирует с перегретым водяным паром с образованием железной окалины и водорода:

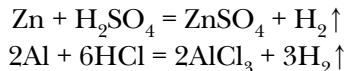


Металлы, расположенные *правее* кадмия Cd в электрохимическом ряду напряжений металлов, с водой в отсутствие кислорода или других окислителей не реагируют.

Li Na Ca Mg Al Mn Zn Fe **Cd**
с H₂O реагируют

Co Ni Sn Pb (**H₂**) Cu Ag Hg Au
с H₂O **не** реагируют

2. Реакции с кислотами. Металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений металлов левее водорода H_2 , реагируют с кислотами с выделением водорода:

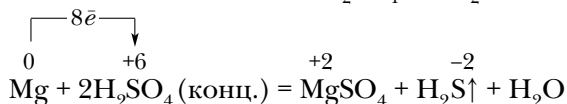


Металлы в этих реакциях выступают в качестве восстановителей, а их окисление происходит под действием катионов водорода H^+ .

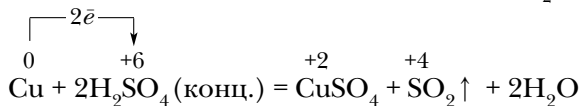
Реакции металлов с кислотами-окислителями (HNO_3 , H_2SO_4 (конц.)), окисляющими их за счёт аниона кислотного остатка (SO_4^{2-} , NO_3^-), идут иначе. Рассмотрим более подробно реакции металлов с серной (концентрированной) и азотной кислотами.

Концентрированная серная кислота взаимодействует с металлами (в том числе с Cu, Ag, Hg), стоящими после H_2 в ряду напряжений металлов, с образованием сульфатов, воды и продуктов восстановления S : H_2S , S, SO_2 . Глубина восстановления зависит от восстановительных свойств металлов.

Активные металлы восстанавливают H_2SO_4 до H_2S :

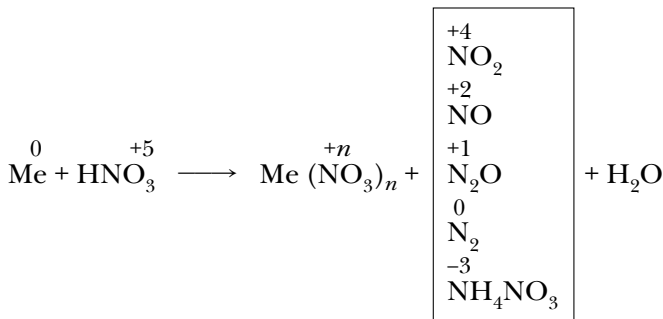


Металлы с меньшей активностью восстанавливают H_2SO_4 до SO_2 :



Концентрированная серная кислота *не реагирует* с благородными металлами (вследствие их малой активности) и с Al, Cr, Fe из-за *пассивации* (на поверхности этих металлов образуется оксидная плёнка, защищающая их от дальнейшего окисления).

Азотная кислота взаимодействует со многими металлами, и реакции идут по следующей схеме (Me — металл):



продукты
восстановления азота

Глубина восстановления атома азота в азотной кислоте зависит от следующих факторов:

- природы металла (активные металлы, металлы средней активности и неактивные реагируют с азотной кислотой по-разному);
- концентрации азотной кислоты (в более концентрированных растворах происходит менее глубокое восстановление азота);
- температуры (понижение температуры способствует более глубокому восстановлению).

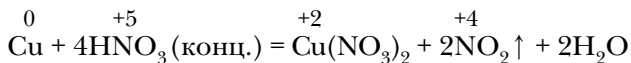
Азотная кислота *не реагирует* с благородными металлами — Au, Ru, Rh, Os, Ir, Pt и при обычных условиях HNO_3 (конц.) с Al, Cr. Железо не реагирует с концентрированной ($w > 68\%$) азотной кислотой вследствие образования на поверхности металла плотной защитной оксидной плёнки. Эти металлы пассивируются. Тем не менее при нагревании может происходить реакция окисления данных металлов.

Чтобы определить преобладающий продукт восстановления азота, при записи уравнения реакции можно воспользоваться данными таблицы 41.

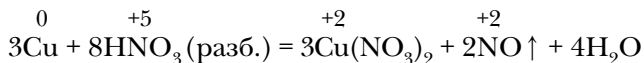
Таблица 41. Продукты восстановления азота

Металлы	HNO_3 (конц.)	HNO_3 (разб.)
Активные: Li – Mg	N_2O	NH_4NO_3 (при этом щелочные и щёлочноземельные металлы реагируют с H_2O)
Средней активности: Be – Pb	NO	N_2 , N_2O
Малоактивные: Cu – Ag	NO_2	NO
Благородные: Pt, Au	Не реагируют	Не реагируют

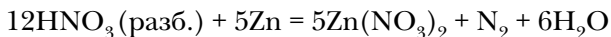
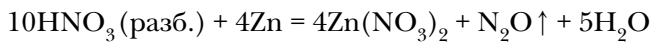
При взаимодействии *концентрированной* азотной кислоты с малоактивными металлами (как и с неметаллами) образуется оксид азота (IV):



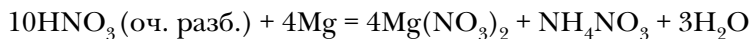
При действии *разбавленной* азотной кислоты на малоактивные металлы выделяется оксид азота (II):



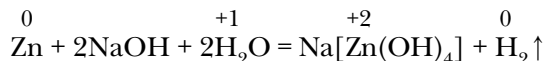
а в случае активных металлов — оксид азота (I) N_2O или свободный азот N_2 :



Очень сильно разбавленная азотная кислота ($w < 2\%$) при действии на активные металлы может восстанавливаться до иона аммония NH_4^+ , образующего с кислотой нитрат аммония:

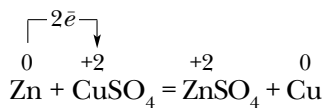


3. Реакции с щелочами. Металлы Zn, Al, Be реагируют с щелочами с образованием соответствующего комплексного соединения (гидроксо-комплекса) и водорода:



В ходе этого процесса происходит восстановление водорода из водного раствора щёлочи.

4. Реакции с солями. Металлы могут вытеснять друг друга из солей. При этом металл, расположенный в ряду напряжений металлов левее (более активный металл), вытесняет металл, расположенный в ряду напряжений правее (менее активный металл):



Если соль нерастворима, подобная реакция замещения в водной среде не идёт.

Реакции щелочных и щёлочноземельных металлов пойдут иначе: они в первую очередь будут реагировать с водой раствора соли.

Основные выводы

1. Металлы обладают характерными физическими свойствами благодаря особому типу связи — металлической: пластичность, высокая тепло- и электропроводность, металлический блеск.
2. В химических реакциях металлы проявляют свойства восстановителей. Металлы реагируют с неметаллами, водой, растворами кислот и солей. Некоторые металлы (цинк, алюминий, бериллий) реагируют с растворами щелочей с выделением водорода.

Ключевые понятия. Металлическая связь • Металлическая кристаллическая решётка • Физические свойства металлов • Химические свойства металлов

Вопросы и задания

◇ 1. Заполните таблицу.

Физические свойства металлов

Характерное свойство металла	Чем обусловлено данное свойство	Металл-рекордсмен
Пластичность		
...		

- ❖ 2. Как и почему меняется электропроводность металлов при повышении температуры?
- ❖ 3. Приведите по 10 примеров лёгких и тяжёлых металлов. Что является критерием отнесения металлов к той или иной группе?
- ❖ 4. Составьте уравнения реакций меди с хлором, кислородом, серой, азотной и серной кислотами, с нитратом ртути (II).
- ❖ 5. Из приведённого перечня выберите вещества, с которыми реагирует:
а) магний; б) цинк; в) ртуть: кислород, бром, вода, гидроксид натрия, соляная кислота, хлорид ртути (II), сульфат меди (II).
Составьте соответствующие уравнения возможных реакций.
- ❖ 6. Заполните таблицу, отметив в клетках знаком (+) возможные реакции.
Составьте уравнения таких реакций.

Металлы	Реагенты							
	Cl ₂	O ₂	N ₂	S	H ₂	H ₂ SO ₄	HNO ₃	NaOH
Li								
Ca								
Fe								
Cu								

- ❖ 7. Кусочек натрия опустили в раствор сульфата меди (II). Запишите, какие реакции будут при этом происходить. Как изменится ситуация, если в раствор сульфата меди (II) опустят не натрий, а цинк?
- ❖ 8. Составьте уравнения реакций цинка и магния с концентрированной и разбавленной азотной кислотой.

§ 36. Металлы главных подгрупп

Металлы главных подгрупп периодической системы являются *s*- или *p*-элементами. Рассмотрим их свойства на примере щелочных и щёлочно-земельных металлов и алюминия.

Металлы IA- и IIA-групп

Общая характеристика. Элементы IA-группы (кроме водорода) периодической системы называются *щелочными металлами*. Название «щелочные» обусловлено тем, что гидроксиды натрия и калия известны с древних времён, их называли щелочами (напомним, что щёлочи – растворимые в воде основания). К щелочным металлам относятся: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr. К элементам IIA-группы относятся: бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. Последние четыре металла называют *щёлочноземельными металлами*. Гидроксиды этих металлов относятся к щелочам – растворимым в воде основаниям, а их оксиды с древних времён называли «землями». Важнейшие характеристики щелочных металлов как элементов приведены в таблице 42.

Таблица 42. Важнейшие характеристики элементов IA- и IIA-групп

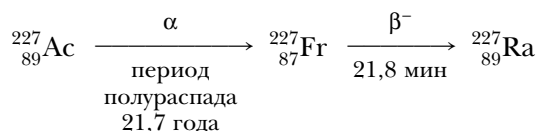
Элемент	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, кДж/моль	Электроотрицательность по Полингу	Электронная конфигурация валентного слоя атома
Литий Li	0,152	513,3	0,98	2s ¹
Натрий Na	0,154	495,8	0,93	3s ¹
Калий K	0,227	418,8	0,82	4s ¹
Рубидий Rb	0,248	403,0	0,82	5s ¹
Цезий Cs	0,265	375,7	0,79	6s ¹
Бериллий Be	0,113	899,4	1,57	2s ²
Магний Mg	0,160	737,7	1,31	3s ²
Кальций Ca	0,174	589,7	1,00	4s ²
Стронций Sr	0,215	549,5	0,95	5s ²
Барий Ba	0,217	502,8	0,89	6s ²
Радий Ra	0,223	509,3	0,89	7s ²

Как видно из таблицы 42, от лития к цезию и от бериллия к радю радиусы атомов металлов увеличиваются, значения энергии ионизации и электроотрицательности уменьшаются, металлические свойства усиливаются.

Все металлы IA- и ПА-групп являются *s*-элементами. Электронная конфигурация валентного электронного слоя атомов щелочных металлов — ns^1 , атомов щёлочноземельных металлов — ns^2 . Они активные восстановители: в химических реакциях легко отдают валентные электроны. Самый активный — франций. Но поскольку этот металл радиоактивен, изучить многие его свойства не удаётся.



Франций присутствует в природе в следовых количествах. Его общее содержание оценивается в $2 \cdot 10^{-22} \%$. Образуется франций в результате радиоактивного распада актиния ^{227}Ac :



Изотоп ^{223}Fr применяется для изучения миграции ионов щелочных металлов в биологических объектах.

Ионы натрия Na^+ в организме человека находятся в основном в межклеточной жидкости, а ионы калия K^+ концентрируются внутри клетки. Последние благотворно влияют на работу сердца. Интересен следующий факт: натрий и калий одинаково распространены в горных породах, однако содержание натрия в океане примерно в 30 раз больше, чем калия.

В соединениях щелочных и щёлочноземельных металлов преобладает ионный характер связи, щелочные металлы в соединениях проявляют степень окисления +1, а элементы ПА-группы +2.

Оксиды щелочных металлов имеют состав Me_2O и обладают ярко выраженным основным характером, гидроксиды щелочных металлов состава MeOH — типичные основания — щёлочи, водородные соединения — твёрдые гидриды (их состав MeH).

Оксиды элементов ПА-группы имеют состав MeO , а гидроксиды — $\text{Me}(\text{OH})_2$. Оксиды и гидроксиды щёлочноземельных металлов и магния проявляют основной характер, а оксид и гидроксид бериллия *амфотерны*. Водородные соединения щёлочноземельных металлов представляют собой твёрдые гидриды состава MeH_2 , энергично взаимодействующие с водой с выделением водорода.

Как и все металлы, щелочные и металлы ПА-группы — немолекулярные вещества, кристаллическая решётка — *металлическая*, у щелочных металлов и бария — кубическая объёмно-центрированная, у кальция может быть или гексагональной, или кубической гранецентрированной. Кристалличе-

ская решётка стронция — кубическая гранецентрированная, а у магния — гексагональная (см. рис. 56).

Физические свойства. При обычных условиях щелочные металлы — *твёрдые вещества*, имеют металлический блеск на свежем срезе (быстро тускнеют вследствие окисления), лёгкие (литий — самый лёгкий металл, его плотность составляет 0,53 г/см³), легкоплавкие, мягкие (легко режутся ножом). Щёлочноземельные металлы твёрже, чем щелочные. Кальций не режется ножом, он довольно твёрдый, стронций и барий мягче.



Литий Li — химический элемент № 3 периодической системы.

В 1817 г. ученик Й. Берцелиуса шведский химик И.А. Арфведсон обнаружил в одном из минералов новую «огнепостоянную щёлочь до сих пор неизвестной природы». Её называли «литий» (от греч. *litos* — «камень»), поскольку эта щёлочь, в отличие от известных ранее натриевой и калиевой, была обнаружена в «царстве» камней. Сам элемент стали называть «литий». В чистом виде этот металл выделил Г. Дэви в 1818 г. электролизом.

Рубидий Rb (от лат. *rubidus* — «красный») — химический элемент № 37 периодической системы, открытый в начале 60-х гг. XVIII в. Г. Кирхгофом и Р. Бунзеном с помощью разработанного ими метода — спектрального анализа, был обнаружен по линиям в красной части спектра. Для получения нескольких граммов солей новых щелочных металлов исследователи переработали 44 т минеральной воды из минеральных источников немецкого города Дюркхейма и свыше 180 кг минерала лепидолита — алюмосиликата состава $\text{KLi}_1\text{Al}_{1,5}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$, в котором в виде примесей присутствуют соединения рубидия и цезия.

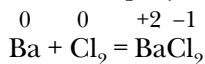
Химические свойства. При внесении соединений щелочных или щёлочноземельных металлов в бесцветное пламя появляется характерная окраска пламени (табл. 43). Это свойство можно использовать для обнаружения катионов металлов.

Таблица 43. Окраска пламени некоторыми катионами металлов

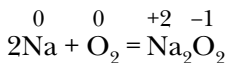
Катион	Окраска пламени	Катион	Окраска пламени
Li^+	Карминово-красная	Cs^+	Фиолетово-синяя
Na^+	Жёлтая	Ca^{2+}	Кирпично-красная
K^+	Бледно-фиолетовая	Sr^{2+}	Карминово-красная
Rb^+	Розовато-фиолетовая	Ba^{2+}	Желтовато-зелёная

1. Реакции с простыми веществами. Щелочные и щёлочноземельные металлы — активные восстановители. Они легко взаимодействуют с галогенами, серой, кислородом, водородом. В атмосфере хлора и фтора они при

обычных условиях воспламеняются, а их взаимодействие с жидким бромом сопровождается взрывом. При этом образуются соли:



Нагретые щелочные металлы легко сгорают на воздухе или в кислороде. При сгорании натрия обычно образуется пероксид — кристаллы светло-жёлтого цвета:

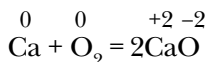


При сгорании остальных щелочных металлов (кроме лития) образуются надпероксиды (например, KO_2). Получить оксиды Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O можно восстановлением пероксидов и надпероксидов щелочными металлами, например реакцией

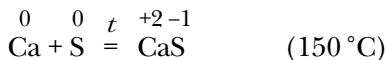


Надпероксиды калия используются в дыхательных масках в качестве запасного источника кислорода в шахтах, на подводных лодках, космических кораблях.

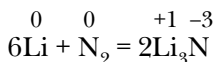
При сгорании на воздухе или в кислороде щёлочноземельных металлов образуются оксиды:



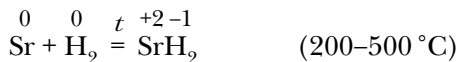
Щелочные и щёлочноземельные металлы взаимодействуют с серой при нагревании с образованием сульфидов:



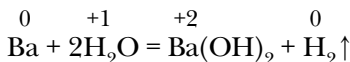
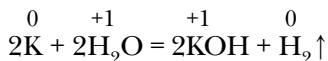
Литий — единственный металл, который реагирует с *азотом* с образованием нитрида уже при комнатной температуре:



При нагревании щелочные и щёлочноземельные металлы взаимодействуют также с *водородом* с образованием твёрдых гидридов:

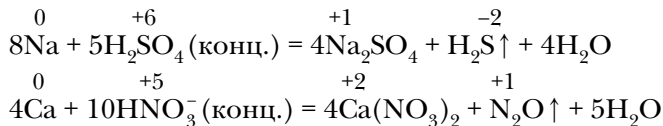


2. Реакции со сложными веществами. Щелочные и щёлочноземельные металлы реагируют с водой, кислотами и органическими веществами. С водой они активно взаимодействуют с образованием щёлочи и водорода:

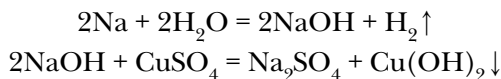


Кальций с холодной водой реагирует сравнительно медленно, но с горячей реакция идёт бурно.

С *кислотами-окислителями* — азотной и концентрированной серной — происходит восстановление азота или серы в высшей степени окисления. Образуется соль — продукт восстановления азота или серы — и вода:

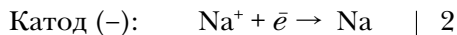
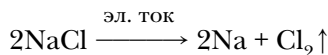


Щелочные и щёлочноземельные металлы, несмотря на их активность, не используют в реакциях замещения других металлов из их солей, поскольку реагировать они будут не с солью, а с водой. Например, если добавить незначительное количество металлического натрия к водному раствору сульфата меди, пройдут следующие реакции:



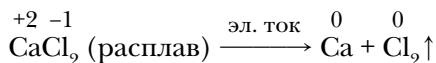
Щелочные металлы реагируют со многими *органическими веществами*, например натрий взаимодействует со спиртами, карбоновыми кислотами и др. (рис. 57).

Получение и применение. Щелочные и щёлочноземельные металлы обычно получают электролизом расплавов их хлоридов. **Натрий** получают в промышленности электролизом расплава хлорида натрия; при этом на катоде выделяется натрий, а на аноде — хлор:

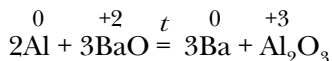


Впервые натрий и калий получил выдающийся английский химик Гемфри Дэви в 1807 г. электролизом расплавов щелочей. Схема процесса приведена в § 24.

Кальций и стронций получают электролизом расплавов хлоридов:



Барий высокой чистоты получают *алюмотермическим способом* из оксида бария BaO:



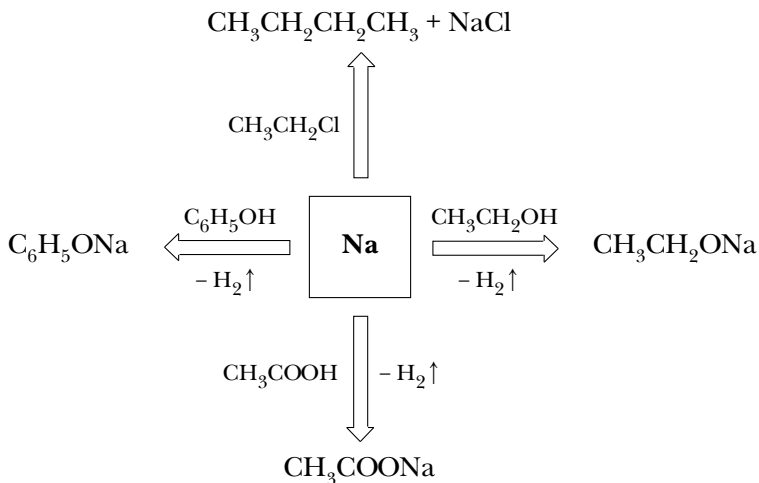


Рис. 57. Химические свойства натрия

Щелочные металлы находят широкое применение в промышленности и в технике.

Литий используется в термоядерной энергетике для получения изотопа водорода — трития; в качестве теплоносителя в ядерных реакторах, для производства высокопрочных лёгких алюминиевых сплавов, применяемых в самолётостроении. В современной электронной технике (сотовые телефоны, ноутбуки, цифровые фотоаппараты) широко используются литиевые ионные аккумуляторы. С магнием литий образует очень прочный лёгкий сплав, применяемый для изготовления элементов космических аппаратов. Карбонат лития Li_2CO_3 используется в качестве флюса при нанесении фосфорной эмали и при производстве специальных закалённых стёкол. Гидрид лития LiH применяется для получения водорода для военных и метеорологических целей. В широко распространённых литиевых смазках *литолах* 12-оксистеарат лития используется в качестве желатора-загустителя минеральных масел.

Натрий также используют как теплоноситель в ядерных реакторах, в качестве катализатора при получении каучука, в металлотермии (*натрийтермия*). **Цезий** применяется в фотоэлементах, так как он способен терять электроны даже под действием света.

Наиболее распространёнными соединениями щелочных металлов являются: NaOH — едкий натр (каустическая сода), NaCl — поваренная соль, NaNO_3 — чилийская селитра, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — кристаллическая сода, KOH — едкое кали, KCl — хлорид калия, входит в состав калийной соли ($\text{NaCl} \cdot \text{KCl} + \text{KCl}$), KNO_3 — индийская селитра, K_2CO_3 — карбонат калия (поташ).

Алюминий

Общая характеристика. Важнейшим представителем металлов-*p*-элементов является алюминий, элемент IIIA-группы, $A_r(\text{Al}) = 27$.

Электронная конфигурация атома алюминия: $1s^2 2s^2 2p^6 \underbrace{3s^2 3p^1}_{\text{валентные электроны}}$

Радиус атома алюминия — 0,125 нм, энергия ионизации — 577,4 кДж/моль, электроотрицательность — 1,61 (по Полингу). В соединениях алюминий имеет степень окисления +3. Кристаллическая решётка алюминия — металлическая, кубическая гранецентрированная.


Оксид алюминия Al_2O_3 — типичный *амфотерный оксид*, **гидроксид алюминия** $\text{Al}(\text{OH})_3$ — типичный *амфотерный гидроксид*. Они реагируют как с кислотами, так и с щелочами:



Водородное соединение алюминия — гидрид алюминия AlH_3 (*алан*) — белый порошок.

По распространённости в земной коре алюминий занимает четвёртое место (после O, Si, H). Основная масса его сосредоточена в алюмосиликатах. Продуктом разрушения алюмосиликатов является глина, она состоит из каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Из других минералов наибольшее распространение имеет боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Физические и химические свойства. Алюминий — серебристо-белый металл (на воздухе покрывается плотной тонкой плёнкой оксида), его плотность — 2,7 г/см³ (лёгкий металл), он легкоплавок ($t_{\text{пл}} = 660^\circ\text{C}$).

 Вещества, содержащие алюминий, были известны с глубокой древности. Уже 2500 лет назад в Египте добывались квасцы (двойной сульфат калия-алюминия $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), которые римляне потом стали называть *alumen* («горькая соль»); их использовали как протраву при крашении тканей. Само слово *alumen* происходит, вероятно, от греческого *xalme* — «соляной раствор». В 1754 г. немецкий химик А.С. Маргграф выделил из квасцов бесцветную «землю» (оксид алюминия). В 1825 г. датчанин Х.К. Эрстед впервые получил алюминий, пропуская хлор через раскалённую смесь его оксида и угля, а затем обработал полученный безводный AlCl_3 амальгамой калия.

В 1886 г. французом П. Эру и американцем М. Холлом был разработан метод получения алюминия посредством электролиза Al_2O_3 в расплавленном криолите ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$). В колледже города Оберлин, где работал Холл, ему был поставлен памятник из чистого алюминия, полученного по открытому им методу.

1. Реакции с простыми веществами. На воздухе алюминий покрывается тончайшей (10^{-8} м) прочной защитной плёнкой оксида, которая препятствует проникновению кислорода к металлу и практически полностью пре-

крашает дальнейшее окисление. При нагревании алюминий реагирует со многими простыми и сложными веществами.

Алюминевый порошок сгорает при нагревании в *кислороде*. При его окислении выделяется большое количество теплоты. Нагретый порошок алюминия при попадании в атмосферу кислорода реагирует с выделением огромного количества теплоты, при этом достигается температура 3000–3500 °С. Тепловой эффект соединения алюминия с кислородом чрезвычайно высок, образование Al_2O_3 энергетически выгодно.

При нагревании алюминий легко реагирует с *серой, галогенами*. С кристаллическим иодом алюминий реагирует в присутствии катализатора – воды. Для возникновения реакции достаточно одной капли. Алюминий без оксидной плёнки реагирует при сильном нагревании (800–1200 °С) с *азотом*, образуя нитрид алюминия. В реакции с *углеродом* при нагревании до 1500–1700 °С образуется карбид алюминия. Реакции с простыми веществами представлены на схеме (рис. 58).

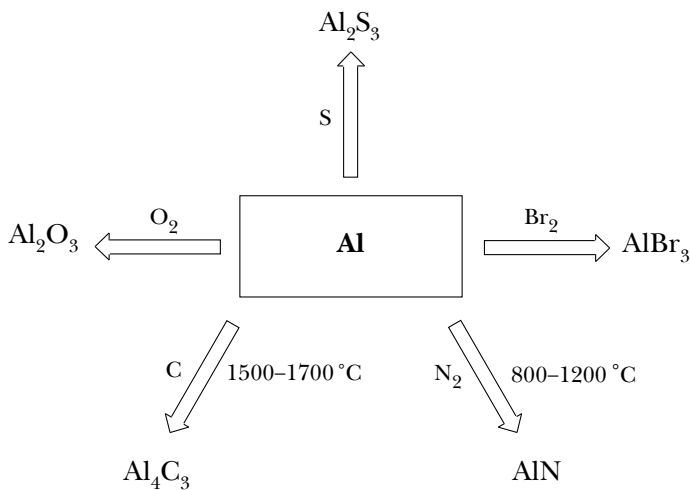

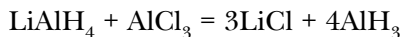


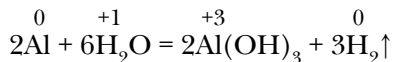
Рис. 59. Реакции алюминия с простыми веществами

 Алюминий непосредственно не реагирует с водородом. Гидрид алюминия получают косвенным путём в результате взаимодействия литийалюмогидрида (LiAlH_4) с хлоридом алюминия в диэтиловом эфире:

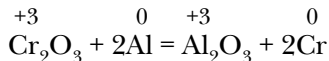


Образующийся гидрид алюминия выделяется в виде белой аморфной массы.

2. Реакции со сложными веществами. Если удалена оксидная плёнка, алюминий энергично взаимодействует с водой:

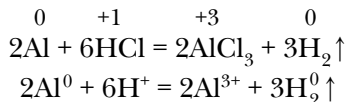


Вследствие высокого теплового эффекта реакции с кислородом алюминий активно восстанавливает многие металлы из их оксидов (*алюмотермия*):

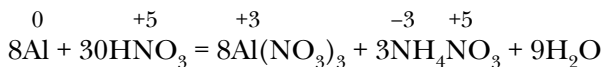


Алюмотермия была предложена Н.Н. Бекетовым в 1859 г. Этот способ применяется при получении марганца, хрома, ванадия, вольфрама, ферросплавов.

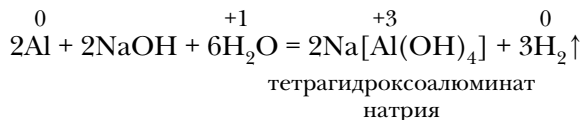
Алюминий реагирует с *разбавленной серной кислотой, галогеноводородными кислотами* с образованием солей и выделением водорода, например:



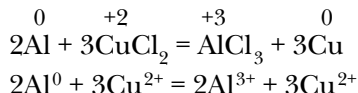
Однако он не взаимодействует с азотной и серной концентрированной кислотами в обычных условиях. На поверхности алюминия образуется защитная оксидная плёнка, т. е. алюминий пассивируется. Но с разбавленной азотной кислотой (2–3 моль/л) алюминий реагирует с образованием нитрата алюминия, нитрата аммония и воды:



Алюминий активно взаимодействует с *растворами щелочей*. Щёлочи растворяют оксидную плёнку на поверхности алюминия. Образуются комплексные соли, в которых алюминий находится в анионной форме, и выделяется водород:

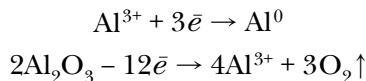


Реагирует алюминий и с *растворами солей*, восстанавливая катионы менее активных металлов (металлов, расположенных в ряду напряжений правее алюминия):



Получение и применение. Основным сырьём для производства алюминия служат бокситы, содержащие 32–60 % глинозёма Al_2O_3 . Алюминий получают электролизом расплава глинозёма Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 . В электролизёре находится 6–8 % глинозёма и 92–94 % криолита. Криолит в ходе электролиза не расходуется.


На катоде происходит восстановление алюминия, на аноде — окисление его оксида:



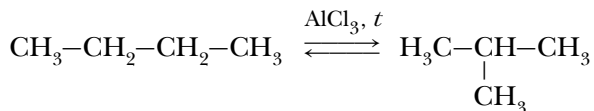
Электролиз осуществляют при температуре от 800 до 1000 °С. При напряжении 4–5 В сила тока в электролизёре достигает 150 000 А. На корпусе электролизёра, который служит катодом, выделяется жидкий алюминий. На угольном (графитовом) аноде выделяется кислород.

По применению сплавы алюминия занимают второе место после чугуна и стали. Их используют для производства различных приборов и аппаратов, фольги и проволоки, применяют в качестве раскислителя стали, восстановителя в алюмотермии. Высокая электропроводность и коррозионная стойкость позволяют применять алюминий для изготовления электрических проводов, кабелей, конденсаторов. Лёгкость, коррозионная стойкость алюминия и относительная нетоксичность его соединений позволяют применять этот металл для изготовления бытовой посуды, а алюминиевую фольгу в пищевой и фармацевтической промышленности — для упаковки продуктов и препаратов.

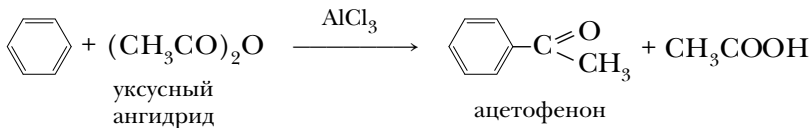
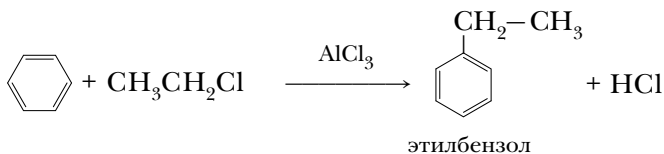
Алюминий — основа лёгких сплавов. Из сплавов алюминия наиболее распространён *дюралюмин*, сокращённо — *дюраль* (приблизительный состав: 94 % Al, 4 % Cu, по 0,5 % Mg, Mn, Fe, Si). Большую твёрдость дюралю по сравнению с чистым алюминием придают добавки меди, марганца и т. д. Дюралюмин — основной конструкционный материал в самолётостроении. Сплавы алюминия широко используются в автомобилестроении, судостроении, авиационной технике.

 Хлорид алюминия AlCl_3 — *кислота Льюиса* — катализатор изомеризации алканов, катализатор ацилирования и алкилирования бензольного кольца.

Так, алканы нормального строения могут превращаться в изомерные алканы под действием катализаторов (AlCl_3). Реакции такого типа называются реакциями изомеризации:



Или при взаимодействии бензола с алкилгалогенидами в присутствии AlCl_3 образуются гомологи бензола, а при ацилировании — ароматические кетоны:



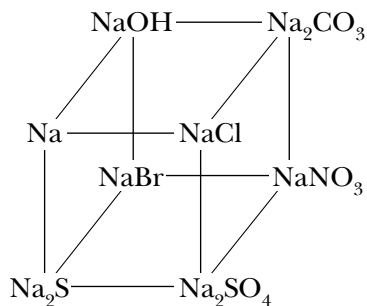
Основные выводы

1. В атомах щелочных металлов электронная конфигурация валентного слоя — s^1 , в атомах элементов ПА-группы — s^2 . В соединениях у щелочных металлов степень окисления +1, у элементов ПА-группы +2. Соединения щелочных и щёлочноземельных металлов носят преимущественно ионный характер.
2. Щелочные и щёлочноземельные металлы реагируют с простыми и сложными веществами.
3. Важнейшим p -элементом является алюминий. Электронная конфигурация валентного слоя в атомах алюминия — s^2p^1 .
4. В промышленности алюминий получают электролизом расплава Al_2O_3 в криолите. Алюминий и его сплавы находят широкое применение.

Ключевые понятия. Щелочные металлы • Щёлочноземельные металлы
• Алюминий • Алюмотермия

Вопросы и задания

- ❖ 1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить схему превращений веществ:
а) калий → сульфид калия → гидроксид калия → хлорат калия → хлорид калия → нитрат калия → нитрит калия;
б) литий → оксид лития → гидроксид лития → карбонат лития → хлорид лития → литий;
в) натрий → пероксид натрия → гидроксид натрия → ацетат натрия → бромид натрия → хлорид натрия → натрий;
г) натрий → гидрид натрия → гидроксид натрия → формиат натрия → хлорид натрия → гидросульфат натрия → сульфат натрия → иодид натрия → гидроксид натрия.
- ❖ 2. Перед вами схема превращений веществ, представленная в виде куба. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить указанные превращения, при этом направления превращений (т. е. направления стрелок) выберите сами.



- ❖ 3. С какими из перечисленных ниже органических веществ реагирует:
а) натрий; б) гидроксид натрия: этан, этилхлорид, этанол, фенол, бензол, уксусная кислота, этилацетат, α -аминоуксусная кислота?
- ❖ 4. В вашем распоряжении только два вещества: вода и натрий. У вас есть практически любое оборудование, которое может вам понадобиться. Напишите уравнения всех возможных реакций, которые можно осуществить, исходя из названных веществ, с целью получения как можно большего числа новых веществ.
- ❖ 5. Порцию сплава натрия и калия массой 6,2 г растворили в избытке воды. При этом выделился водород объёмом 2,24 л (н. у.). Вычислите массовые доли натрия и калия в сплаве.
- ❖ 6. К раствору хлорида меди (II) добавили кусочек кальция. Напишите уравнения тех реакций, которые могут происходить при этом, укажите признаки этих реакций.
- ◆ 7. Кубик из кальция, ребро которого имеет длину 1 см, растворили в воде массой 500 г. Вычислите массовую долю гидроксида кальция в образовавшемся растворе, если плотность кальция составляет $1,54 \text{ г/см}^3$.
- ◇ 8. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения веществ:
а) алюминий \rightarrow оксид алюминия \rightarrow сульфат алюминия \rightarrow гидроксид алюминия \rightarrow оксид алюминия \rightarrow алюминий;
б) алюминий \rightarrow хлорид алюминия \rightarrow гидроксид алюминия \rightarrow оксид алюминия \rightarrow метаалюминат натрия \rightarrow нитрат алюминия \rightarrow оксид алюминия \rightarrow алюминий \rightarrow гидроксид алюминия;
в) алюминий \rightarrow сульфид алюминия \rightarrow хлорид алюминия \rightarrow гидроксид алюминия \rightarrow тетрагидроксоалюминат натрия \rightarrow нитрат алюминия \rightarrow оксид алюминия \rightarrow алюминий \rightarrow тетрагидроксоалюминат калия.
- ◆ 9. Какова масса 10%-го раствора гидроксида натрия, который требуется для полного извлечения алюминия из 1 кг смеси алюминия и меди, если известно, что при действии соляной кислоты на порцию такой смеси массой 10 г выделился газ, объём которого составил 6,72 л (н. у.)?

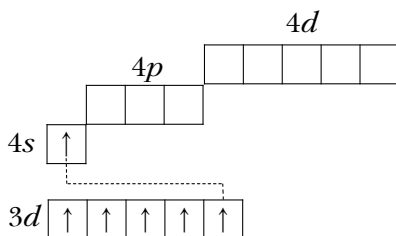
§ 37. Металлы побочных подгрупп

В побочных подгруппах периодической системы расположены *переходные элементы* (d - и f -элементы). Они входят в состав только больших периодов периодической системы. В четвёртом периоде расположены элементы от скандия Sc до цинка Zn. Они называются $3d$ -металлами, поскольку у этих элементов происходит заполнение электронами $3d$ -подуровня. В 5-м периоде расположены переходные элементы от иттрия Y до кадмия Cd. Это — $4d$ -металлы, поскольку в данном случае электронами застраивается $4d$ -подуровень. В 6-м периоде расположены $5d$ -металлы — от лантана La до ртути Hg: у них застраивается электронами $5d$ -подуровень. Напомним, что максимальная ёмкость подуровней следующая: для s -подуровня — 2 электрона; для p -подуровня — 6; для d -подуровня — 10; для f -подуровня — 14 электронов.

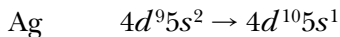
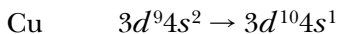
Важно отметить, что в атомах элементов главных подгрупп валентными являются только электроны внешнего уровня, а в атомах переходных элементов — ещё и d -электроны предвнешнего слоя. В атомах элементов в конце каждого d -ряда (цинк, кадмий, ртуть) d -подуровень завершён (Zn: $3d^{10}4s^2$; Cd: $4d^{10}5s^2$; Hg: $5d^{10}6s^2$), и поэтому он обладает повышенной устойчивостью.



Повышенная устойчивость характерна и для подуровней, заполненных электронами наполовину. Так, например, для атома хрома Cr более выгодной оказывается электронная конфигурация валентного слоя $3d^5 4s^1$, а не $3d^4 4s^2$:



Подобная ситуация характерна, например, и для атомов меди, серебра, золота и т. д.:



Такой переход называют *проскоком электрона*.

В атомах элементов 5-го и 6-го периодов периодической системы происходит также заполнение f -подуровня. Элементы, в которых происходит заполнение $4f$ -подуровня, расположены после лантана (от церия Ce до лютеция Lu) и называются *лантаноидами*, а те элементы периодической системы, у которых происходит заполнение $5f$ -подуровня, расположены за актинием (от тория Th до лоуренсия Lr) и называются *актиноидами*. Лантаноиды и актиноиды помещены в периодической таблице внизу.

Давайте проследим, как меняется электронная конфигурация валентного слоя в этих элементах.

Лантан La (элемент № 57), за которым следуют лантаноиды, открывает побочную подгруппу 6-го периода, следовательно, электронная конфигурация его валентного слоя – $5d^16s^2$. Церий Ce (элемент № 58) открывает группу лантаноидов (расположены внизу периодической таблицы) – $5f$ -металлы. Электронная конфигурация его валентного слоя – $4f^15d^16s^2$. Таких элементов 14. Завершается этот ряд лютецием Lu (элемент № 71). Его электронная конфигурация – $4f^{14}5d^16s^2$. Элемент № 72 – гафний Hf. В периодической системе он расположен по соседству с лантаном, относится к $5d$ -элементам. Электронная конфигурация его валентного слоя отличается от лантана на один d -электрон – $5d^26s^2$.

Переходные металлы по свойствам заметно отличаются от металлов главных подгрупп, обладая большей твёрдостью и тугоплавкостью, способны в соединениях проявлять различные степени окисления. Переходные металлы 5-го, 6-го и 7-го периодов не подвергаются коррозии, не вступают в реакции с кислотами-неокислителями.

Хром, марганец, медь, серебро, цинк, ртуть как элементы

Наиболее характерные степени окисления рассматриваемых нами d -элементов приведены в таблице 44. Среди переходных металлов 4-го периода только марганец может проявлять степени окисления от 0 до +7.

Таблица 44. Характерные степени окисления d -элементов в соединениях

Элемент	Характерные степени окисления с примерами соединений	Элемент	Характерные степени окисления с примерами соединений
Cr	+2 CrO, CrCl ₂ , CrSO ₄ +3 Cr ₂ O ₃ , CrCl ₃ , Cr ₂ (SO ₄) ₃ +6 CrO ₃ , K ₂ CrO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇	Zn	+2 ZnO, ZnSO ₄ , Na ₂ [Zn(OH) ₄]
Mn	+2 MnO, MnCl ₂ , MnSO ₄ +4 MnO ₂ , MnO(OH) ₂ +7 Mn ₂ O ₇ , KMnO ₄	Ag	+1 Ag ₂ O, AgCl, AgNO ₃
Cu	+1 Cu ₂ O, CuCl +2 CuO, CuCl ₂ , CuSO ₄	Hg	+1 Hg ₂ Cl ₂ +2 HgO, HgCl ₂

Хром в степени окисления +2 встречается реже, он легко окисляется. Относительно марганца можно сказать, что встречаются соединения со степенью окисления марганца +6, например марганат калия K₂MnO₄. Сущест-

вуют и соединения, в которых марганец находится в степени окисления +3 ($\text{MnO}(\text{OH})$, Mn_2O_3) и +5 (Na_3MnO_4).

Медь чаще всего проявляет степень окисления +2, соединения меди со степенью окисления +1 неустойчивы и легко окисляются. В очень редких случаях медь может находиться в степени окисления +3.

Ртуть может иметь степень окисления +1 в соединениях, имеющих связь $-\text{Hg}-\text{Hg}-$ (например, Hg_2Cl_2 – *каломель*).

Распространённость перечисленных элементов в природе приведена в таблице 45.

Таблица 45. Распространение в природе хрома, марганца, меди, серебра, цинка и ртути

Элемент	Содержание в земной коре, массовая доля, %	Основные минералы
Хром Cr	0,020 000	Хромит железа (хромистый железняк) $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$
Марганец Mn	0,090 000	Пиролюзит $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, родохрозит (марганцевый шпат, малиновый шпат) $\text{MnCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Медь Cu	0,010 000	Халькопирит CuFeS_2 , халькоцит Cu_2S , куприт Cu_2O , малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$; медь (встречается в самородном состоянии)
Серебро Ag	0,000 010	Аргентит (серебряный блеск) Ag_2S ; серебро (встречается в самородном состоянии)
Цинк Zn	0,011 000	Сфалерит (цинковая обманка) ZnS , (цинковый шпат) ZnCO_3
Ртуть Hg	0,000 015	Киноварь HgS ; ртуть (встречается в самородном состоянии)

Медь, серебро, хром, марганец, цинк и ртуть как простые вещества

Основные характеристики простых веществ, образованных атомами перечисленных металлов, приведены в таблице 46.

Рассмотрим химические свойства этих веществ.


Медь – мягкий ковкий металл, имеет высокую тепло- и электропроводность. Электрическая проводимость меди в 1,7 раза выше, чем у алюминия, в 6 раз выше, чем у железа, и лишь немного уступает электропроводности

Таблица 46. Некоторые физические свойства хрома, марганца, меди, серебра, цинка и ртути

Металл	Тип кристаллической решётки	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность, г/см ³	Стандартный электродный потенциал процесса M^{2+}/M^0 , В
Cr	Кубическая объёмно-центрированная (α -хром)	1890	2680	7,19	-0,850
Mn	Кубическая объёмно-центрированная (α -марганец)	1245	2080	7,40	-1,179
Cu	Кубическая гране-центрированная	1084	2540	8,90	0,340
Ag	Кубическая гране-центрированная	962	2170	10,50	0,799 (Ag/Ag ⁺)
Zn	Гексагональная	419	907	7,10	-0,763
Hg	Гексагональная	-39	357	13,55	0,854

серебра. Медь относится к тяжёлым металлам с достаточно высокой температурой плавления и кипения.

Медь — малоактивный металл, в электрохимическом ряду напряжений металлов находится правее водорода ($E^0 = 0,34$ В).

 Название *купрум* медь получила в честь острова Кипр, где уже в III в. до н. э. существовали медные рудники и производилась выплавка меди (рис. 59).

Римляне называли медь *cuprium aes* — металл из Кипра. Позднее превратилось в *cupritum*. Возможно и другое толкование: у средневековых алхимиков медь отождествлялась с планетой и, соответственно, с богиней Венерой. Знак прекрасной Венеры Киприды был присвоен меди, потому что, по легенде, возникла Венера из пены морской у берегов Кипра.

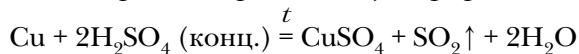


Рис. 59. Самородная медь

Русское название этого металла «медь» произошло от древненемецкого *smida* — «металл» (отсюда же немецкие и английские кузнецы — *schmied*, *smith*).

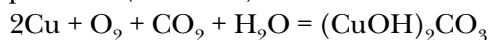
При нагревании медь реагирует с *кислородом*, при этом медная пластинка покрывается чёрным налётом — оксидом меди. Медный порошок или медная проволока при нагревании сгорают в хлоре.

С влажным хлором медь реагирует даже при комнатной температуре. Медный порошок при нагревании реагирует с серой, образуя сульфид меди (II). Медь не взаимодействует с водой, соляной и разбавленной серной кислотами, но растворяется в *горячей серной концентрированной кислоте*:



Медь растворяется и в *азотной кислоте*. Какой из продуктов восстановления азота будет преобладать, зависит от концентрации кислоты и температуры (см. § 28).

Медь обладает достаточно высокой стойкостью к коррозии, но во влажной атмосфере, содержащей углекислый газ, медь покрывается зелёным налётом основного карбоната (патиной):



Серебро — белый тяжёлый пластичный металл (рис. 60). Имеет самую высокую среди всех металлов тепло- и электропроводность. Относится к тяжёлым металлам с достаточно высокой температурой плавления и кипения.

Серебро — малоактивный (благородный) металл. Не реагирует с кислородом, водой, разбавленными соляной и серной кислотами. Чернеет в присутствии *влажного сероводорода*. Серебро реагирует с хлором, бромом, иодом и серой при нагревании, растворяется в азотной кислоте, реагирует с концентрированной серной кислотой.


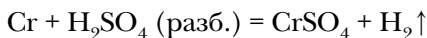
 О давнем знакомстве человека с серебром свидетельствует уже само его название: русское «серебро», немецкое «зильбер», английское «сильвер» восходят к древнеиндийскому слову «сарпа», которым обозначали Луну и по аналогии с Луной серп — древнейшее орудие земледельца. Латинское название серебра «аргентум» означает «белое». Из документов одного из первых древнеегипетских фараонов Менеса, жившего ок. 3000 лет до н. э., известно, что серебро стоило в два с половиной раза дороже золота. Более позднее открытие серебра, его белый (менее заметный) цвет обусловили на первых порах и его большую редкость и большую в сравнении с золотом ценность. Хорошо известны очки с фотохромными стёклами, в которых светочувствительным компонентом является хлорид серебра. При освещении такие очки темнеют, а в отсутствие освещения вновь становятся бесцветными. Что же происходит при освещении? Хлорид серебра под действием света разлагается с образованием серебра. Это, в свою очередь, приводит к потемнению стекла. В темноте происходит обратная реакция — вновь образуется хлорид серебра.



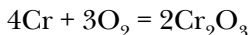
Рис. 60. Кувшин из серебра

Хром — металл серебристо-белого цвета с металлическим блеском. Относится к тяжёлым металлам с достаточно высокой температурой плавления и кипения.

Поверхность хрома покрыта очень тонкой плёнкой оксида, поэтому хром является одним из самых *коррозионностойких* металлов. Даже во влажном воздухе его поверхность совершенно не изменяется. Хром не реагирует с холодной водой, щелочами, *пассивируется* в азотной кислоте. Разбавленная соляная и серная кислоты реагируют с хромом только после разрушения этой оксидной плёнки:



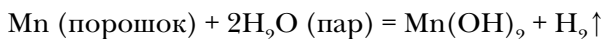
При нагревании в мелкораздробленном состоянии хром реагирует с кислородом, при этом образуется оксид хрома (III):



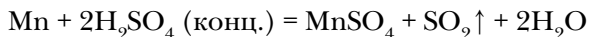
Марганец — серебристо-белый или светло-серый металл, более твёрдый и хрупкий по сравнению с железом.

Марганец легко окисляется на воздухе, образуя при температуре выше 800 °С окалину, состоящую из внутреннего слоя MnO и внешнего слоя Mn₃O₄. Однако при температуре ниже 450 °С образуется преимущественно MnO₂.

Марганец легко взаимодействует с галогенами, образуя соли MnHal₂ розового цвета, при нагревании марганец реагирует с серой. Он очень медленно взаимодействует с холодной водой, быстрее — при нагревании. Легко реагирует с водяным паром:

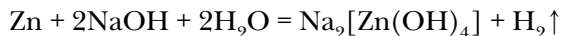


Марганец вступает в реакции с разбавленными кислотами, вытесняя водород, при этом образуются соли марганца (II). В концентрированных серной и азотной кислотах без нагревания марганец пассивируется, но растворяется в горячих кислотах с образованием соответственно SO₂ и NO:



Цинк — серебристо-белый металл. При комнатной температуре хрупок, но при нагревании до 100–150 °С приобретает пластичность.

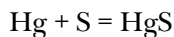
Цинк — химически активный металл. Легко реагирует с галогенами, при нагревании реагирует с кислородом и серой. Цинк растворяется в кислотах, а при нагревании и в щелочах:



Цинк активно взаимодействует с азотной кислотой и концентрированной серной с образованием продуктов восстановления азота и серы соответственно. Так, в результате реакции цинка с очень разбавленной азотной кислотой может образоваться нитрат аммония — происходит глубокое восстановление азота.

Ртуть — это единственный *жидкий* при обычных условиях и самый легкоплавкий металл (рис. 61).

Ртуть — малоактивный металл, при этом он взаимодействует со многими металлами с образованием особых сплавов — *амальгам*. Амальгамы бывают жидкие или тестообразные. Их можно получить растиранием, а иногда и просто перемешиванием металла с ртутью. Ртуть реагирует и со многими неметаллами, причём с серой и иодом даже при обычных условиях:



Жидкая ртуть устойчива на воздухе и в воде, хотя и не покрыта защитной оксидной плёнкой. Это свойство ртути соответствует высокому значению её стандартного электродного потенциала.



Латинское название ртути «гидраргирум» означает «серебряная вода». В древние времена ртуть называли «живое серебро» от латинского «аргентум вивум».

При обычных условиях ртуть — жидкость без запаха, с металлическим серебристым блеском. Первое знакомство с ней, по-видимому, началось с её самого распространённого минерала сульфида ртути HgS — *киновари*. Греческое «киннобарис» переводится как «кровь дракона». Название минерала связывают с древней легендой о погибшем в горах драконе. Пролитая им кровь превратилась в минерал красного цвета. Киноварь была одной из первых минеральных красок, используемых человеком. Она широко применялась для окраски дорогой домашней утвари.

Далеко не сразу было установлено, что пары ртути чрезвычайно ядовиты. В быту потенциально опасны не только ртутные термометры, но и старинные зеркала. Их металлический слой состоит из 70 % олова и 30 % ртути. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны для ртути определена в $0,01 \text{ мг/м}^3$, а для такого «классического» яда, как мышьяк, в 50 раз больше — $0,5 \text{ мг/м}^3$, т. е. даже незначительные количества паров ртути могут оказаться крайне опасными для здоровья.

В XIX в. при обработке фетра широко применяли соединения ртути, и ртутное отравление было распространено среди работающих с фетром. Один из первых признаков хронического ртутного отравления — дрожащие пальцы. Речь становится бессвязной и необратимо слабеет память. Избежать острого ртутного отравления или по меньшей мере ослабить его помогут молоко и яичный белок.

Источник холодного света — люминесцентные лампы. Большая часть таких ламп — ртутные. Они в самом деле холодные. Температура их стенок редко превышает 40°C . Лампа закупорена герметически. Излучение паров ртути вызывает свечение люминофорного слоя, нанесённого на трубку изнутри. В последнее время используются лампы, в которых работает не чистая ртуть, а её сплавы с другими металлами — амальгамы, прежде всего кадмия и индия.

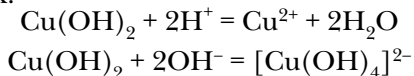


Рис. 61. Ртуть — жидкий металл

Соединения меди, серебра, хрома, марганца, цинка и ртути

Соединения меди. Медь образует *оксиды*: Cu_2O (кристаллы тёмно-красного цвета), CuO (порошок чёрного цвета). Более устойчивы соединения меди, в которых степень окисления меди +2.

Гидроксид меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — ярко-голубой кристаллический или светло-голубой аморфный осадок. Проявляет амфотерные свойства, но основные свойства преобладают. Растворяется как в кислотах, так и в концентрированных щелочах:

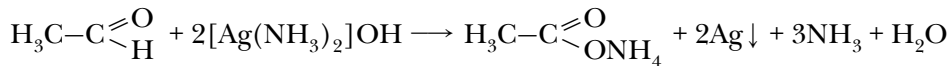


Гидроксид меди (II) используется как реагент для проведения качественных реакций на многоатомные спирты и альдегиды.

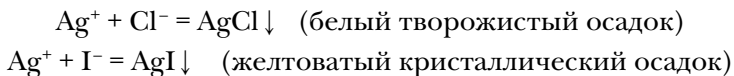
Среди соединений меди широкое применение находят: сульфат меди (II) пятиводный $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос); карбонат гидроксомеди (II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (минерал малахит).

Соединения серебра. Среди соединений серебра наиболее известен оксид серебра Ag_2O — твёрдое вещество тёмно-коричневого цвета, которое при нагревании разлагается, проявляет амфотерные свойства, реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами, растворяется в гидрате аммиака.

Аммиачный раствор оксида серебра — широко известный *реактив Толленса* $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ — является реагентом для проведения реакции «серебряного зеркала» — качественной реакции на альдегиды:



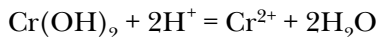
Нитрат серебра AgNO_3 (ляпис) представляет собой кристаллы белого цвета, хорошо растворимые в воде. Эта соль не подвергается гидролизу и используется для обнаружения галогенид-ионов, образуя с ними характерные осадки:



Бромид серебра AgBr — кристалл светло-жёлтого цвета. Используется в фотографии, входит в состав светочувствительного слоя фотоплёнки.

Соединения хрома. В соединениях хрома его степень окисления может быть различной: +2, +3, +6. Известны следующие оксиды и гидроксиды хрома.

Гидроксид хрома (II) $\text{Cr}(\text{OH})_2$ имеет основной характер, не реагирует с щелочами, растворяется в кислотах:

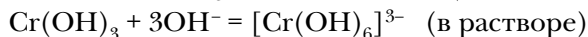
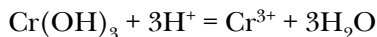


Соли хрома (II) являются хорошими восстановителями, на воздухе неустойчивы и легко окисляются кислородом воздуха:



Оксид хрома (III) Cr_2O_3 — кристаллическое вещество зелёного цвета, амфотерный оксид. Известен в быту как паста ГОИ, используемая для шлифования и полировки металлических поверхностей.

Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — вещество серо-зелёного цвета, проявляет амфотерные свойства, т. е. реагирует и с кислотами, и с щелочами:

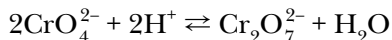


Оксид хрома (VI) CrO_3 — кристаллическое вещество тёмно-красного цвета, легко растворимое в воде:



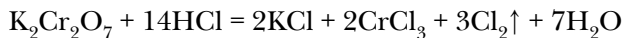
Оксид хрома (VI) — сильный окислитель. При соприкосновении сухого оксида хрома (VI) с этиловым спиртом последний воспламеняется, а CrO_3 восстанавливается до Cr_2O_3 .

Хромовая H_2CrO_4 и *двухромовая* $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислоты существуют только в водных растворах. Им соответствуют соли — хроматы CrO_4^{2-} (жёлтого цвета) и дихроматы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (оранжевого цвета). В растворах между хроматами и дихроматами устанавливается равновесие:

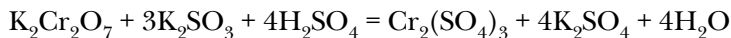


Поэтому в кислой среде более устойчивыми являются дихроматы, а в щелочной — хроматы. Если к раствору хромата калия или натрия (жёлтого цвета) добавить серную кислоту, то окраска раствора становится оранжевой за счёт перехода хроматов в дихроматы.

Хроматы и дихроматы широко используются в лабораторной практике как окислители. Например, одним из лабораторных способов получения хлора является взаимодействие концентрированной соляной кислоты с дихроматом калия:



При восстановлении хроматов и дихроматов обычно образуются соединения хрома (III), например:



Хроматы образуются из соединений хрома (III) при действии сильных окислителей в щелочной среде, например:

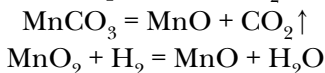


На примере соединений хрома можно проследить, как с повышением степени окисления элемента возрастают кислотные свойства образуемых им оксидов и гидроксидов.

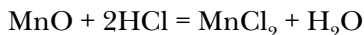
Все соединения хрома окрашены (название элемента «хром» от греч. *chroma* — «цвет»). Соединения хрома (VI) токсичны, в отличие от соединений хрома (III)!

Соединения марганца. Марганец образует с кислородом ряд оксидов: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 , Mn_3O_4 (или $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$).

Оксид марганца (II) MnO представляет собой серо-зелёные кристаллы. Его можно получить при разложении карбоната марганца MnCO_3 или при восстановлении диоксида марганца MnO_2 водородом:



Оксиду марганца (II) соответствует гидроксид марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ белого цвета, который является основанием. Оксид марганца (II) — основной оксид, растворяется в кислотах:

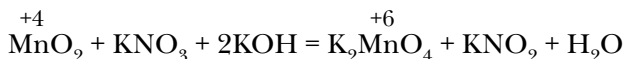
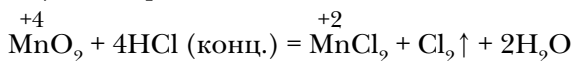


Гидроксид марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ — белый осадок, на воздухе быстро бурет, превращаясь в бурый гидроксид марганца $\text{Mn}(\text{OH})_4$ или, точнее, $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Соединение $\text{MnO}(\text{OH})_2$ — гидратированный оксид марганца (IV), разлагается на оксид MnO_2 и воду.

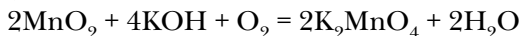
Оксид марганца (IV) MnO_2 — наиболее устойчивый из оксидов марганца. В природе это наиболее распространённое соединение марганца (пиролюзит). Оно проявляет окислительно-восстановительную двойственность, т. е. может выступать в роли как окислителя, так и восстановителя:



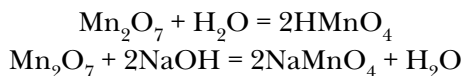
Оксид марганца (IV) — амфотерное соединение. При его взаимодействии с сильными кислотами образуются неустойчивые соли марганца (IV), в которых марганец сравнительно легко восстанавливается до соединений марганца (II):



Сплавление оксида марганца (IV) с щелочами в присутствии кислорода или окислителей приводит к образованию тёмно-зелёных солей марганцовистой кислоты H_2MnO_4 — манганатов:



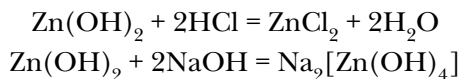
Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 — тёмная маслянистая жидкость. Он гигроскопичен, термически неустойчив, является сильным окислителем. В контакте с Mn_2O_7 бумага и спирты воспламеняются. Оксид марганца (VII) проявляет кислотные свойства, реагирует с водой и щелочами:



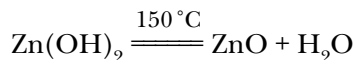
Марганцовая кислота HMnO_4 известна только в водных растворах, это сильная кислота ($K_{\text{к}} = 2 \cdot 10^2$). Её соли — перманганаты — кристаллические вещества тёмно-фиолетового цвета (кроме перманганата серебра AgMnO_4 — он белого цвета), хорошо растворимы в воде. Большое практическое значение имеет перманганат калия KMnO_4 — кристаллы почти чёрного цвета с фиолетовым оттенком. Растворы перманганата калия имеют красно-фиолетовую окраску, обусловленную ионами MnO_4^- .

Перманганат калия — сильный окислитель, широко используемый в лабораторной практике. Состав продуктов его восстановления зависит от среды (см. § 21). Перманганат калия используется для получения кислорода в лаборатории.

Соединения цинка. Известны оксид и гидроксид цинка — нерастворимые в воде амфотерные вещества:




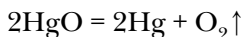
Гидроксид цинка, подобно нерастворимым основаниям, разлагается при нагревании:



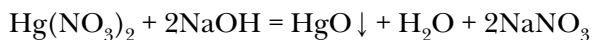
Оксид цинка используется для приготовления белой краски — цинковых белил.

Соединения ртути. Среди соединений ртути известны оксид, гидроксид и соли ртути.

 **Оксид ртути (II)** — вещество ярко-красного или жёлтого цвета. Термически неустойчив, разлагается при температуре 450°C :



Гидроксид ртути (II) неустойчив и разлагается уже в момент образования:



Атомы ртути могут соединяться друг с другом, образуя группу $-\text{Hg}-\text{Hg}-$. Степень окисления каждого из атомов в этой группе +1. Ртуть в степени окисления +1 легко окисляется и переходит в более устойчивое состояние +2. Например, дихлорид диртуты (историческое название этого соединения — каломель) окисляется хлором до хлорида ртути (II) — сулемы:



Галогениды ртути (II) в твёрдом состоянии имеют молекулярную кристаллическую решётку, их растворимость снижается от хлорида к иодиду, фторид ртути (II) полностью гидролизруется.



Рис. 62. Ювелирное изделие из золота

Сульфид ртути (II) HgS является пигментом красной краски киновари, которая использовалась для написания икон. Теллурид ртути HgTe — один из компонентов для изготовления приёмников инфракрасного излучения и термоэлектрических генераторов.

Соединения ртути чрезвычайно токсичны, как и пары самой ртути.



Золото — один из самых тяжёлых металлов: он уступает только осмию, иридию и платине. Сплавы золота и само золото — важные конструкционные материалы не только для миниатюрных радиоламп и контактов, но и для гигантских ускорителей элементарных частиц. Из сплавов золота с платиной изготавливают химическую посуду и аппаратуру, ювелирные изделия (рис. 62).

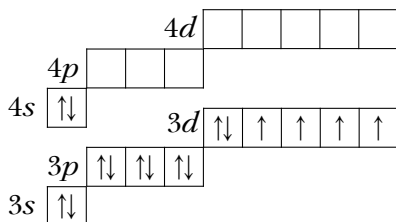
Золочению подвергают детали проводников, отдельные части рентгеновских аппаратов. Изготавливают отражатели с золотым покрытием. Позолоченной была поверхность нескольких искусственных спутников Земли: позолота предохраняла спутники от коррозии и избыточного тепла.

Многие соединения золота имеют важное применение. Так, хлорид золота, который получается при растворении самого золота в «царской водке», используют при изготовлении высококачественного красного стекла под названием «золотой рубин».

Соединения золота были предложены в качестве лекарства от туберкулёза, мази на основе соединений золота — для лечения кожных заболеваний (одной из разновидностей волчанки) и злокачественных опухолей. С помощью радиоактивных изотопов золота удаётся излечивать некоторые формы рака. Создан даже специальный «радиоактивный пистолет», в обойме которого 15 стерженьков из радиоактивного золота с периодом полураспада 2,7 суток.

Железо

Общая характеристика. Железо Fe — элемент VIII-группы. Электронная конфигурация валентного слоя атома железа в основном состоянии: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$:



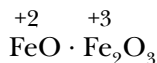
Радиус атома железа — 0,124 нм, энергия ионизации — 759,3 кДж/моль, электроотрицательность — 1,83 (по Полингу).

Наиболее устойчивые электронные конфигурации ионов железа: $\text{Fe}^{2+} - 3d^6 4s^0$; $\text{Fe}^{3+} - 3d^5 4s^0$.


Железо проявляет следующие степени окисления:

- в простых веществах 0;
- в оксиде FeO , в гидроксиде $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и солях, например FeCl_2 , FeSO_4 и др., +2;
- в оксиде Fe_2O_3 , в гидроксиде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и солях, например FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и др., +3;
- в ферратах, например K_2FeO_4 (несмотря на существование ферратов калия и бария, железная кислота H_2FeO_4 не получена), +6.

Оксиды железа FeO и Fe_2O_3 имеют *амфотерный характер* с явным преобладанием основных свойств. Кроме того, существует оксид Fe_3O_4 , оксид дижелеза (III) — железа (II), или *железная окалина*. Его формулу можно записать и по-другому:

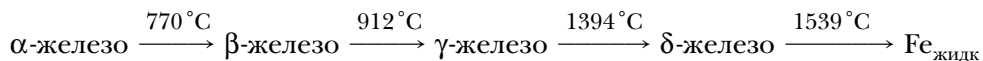


Железо образует гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Оба они являются слабыми электролитами, проявляют амфотерные свойства, но основные заметно преобладают над кислотными.

 Одни из наиболее древних изделий из железа, найденные археологами в семи-десяти километрах к югу от Каира, относят к 3500 лет до н. э. В них обнаружено около 7,5 % никеля, что свидетельствует о метеоритном происхождении металла. Египтяне называли железо «бени-пет», что означало «небесный металл». У многих древних народов этот металл так и называется *небесный* или *упавший с неба*.

Ценность метеоритного железа поддерживалась легендами и мифами о его магических свойствах, обусловленных неземным происхождением. В железных метеоритах обычно содержится около 91 % железа и до 8,5 % никеля. Железный век сменил в Европе бронзовый на рубеже 1-го и 2-го тыс. до н. э. Никельсодержащее железо не поддаётся ковке в нагретом состоянии, так как оно становится хрупким. Оно куётся холодным, но это требует гораздо больших усилий. Тем не менее известно, что российский император Александр I имел шпагу, изготовленную из метеоритного железа. Первое железо не небесного, а вполне земного происхождения было получено, скорее всего, тогда же, когда была выплавлена из руды первая медь. Красный железняк, или гематит, обнаруживали повсеместно в смеси с глиной (охрой) на многих раскопанных археологами стоянках каменного века. Его применяли и для окраски глиняных сосудов.

Аллотропия железа и его физические свойства. Железо образует несколько кристаллических модификаций (α -, β -, γ -, δ -), устойчивых при определённых температурах. При обычных условиях стабильно α -железо. При нагревании происходит ряд превращений:



Модификации железа отличаются друг от друга строением кристаллической решётки (все модификации имеют кубическую объёмноцентрированную кристаллическую решётку, кроме γ -железа, у которого решётка гранецентрированная и длина связи значительно больше) и некоторыми свойствами. Например, γ -Fe, в отличие от α -Fe, не намагничивается, способно хорошо растворять в себе углерод. Расположение атомов железа в кристаллической решётке железа представлено на рисунке 63.

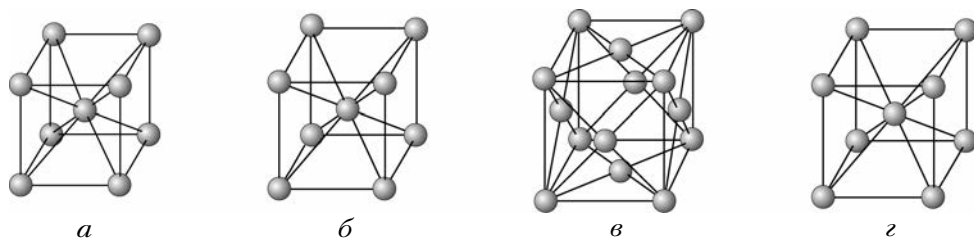


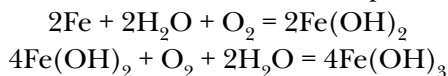
Рис. 63. Расположение атомов железа в кристаллической решётке железа: *a* — α -железо; *б* — β -железо; *в* — γ -железо; *г* — δ -железо

При обычных условиях чистое железо — это мягкий, ковкий серебристо-серый металл, относится к тяжёлым ($\rho = 7,87 \text{ г/см}^3$), тугоплавким ($t_{\text{пл}} = 1539^\circ\text{C}$) металлам.

Химические свойства. В электрохимическом ряду напряжений металлов железо находится в его средней части, таким образом, железо — *металл средней активности*. Рассмотрим некоторые химические свойства железа.

1. Реакции с простыми веществами. При нагревании (особенно в измельчённом состоянии) железо взаимодействует практически со всеми неметаллами: с кислородом (при нагревании на воздухе) с образованием двойного оксида Fe_3O_4 , с галогенами. При взаимодействии с азотом, фосфором и углеродом получают соединения нестехиометрического состава, например Fe_2N , Fe_3C (цементит). При нагревании железа с серой образуются сульфид железа (II) FeS или дисульфид железа FeS_2 . Раскалённое железо взаимодействует с парами воды, при этом образуется двойной оксид железа (II, III). Химические свойства железа представлены в виде схемы на рисунке 64.

На влажном воздухе железо окисляется кислородом (ржавление железа):



2. Реакции со сложными веществами. Железо взаимодействует с кислотами, окисляющими металлы за счёт катиона H^+ с выделением водорода. При этом железо окисляется до степени окисления +2:

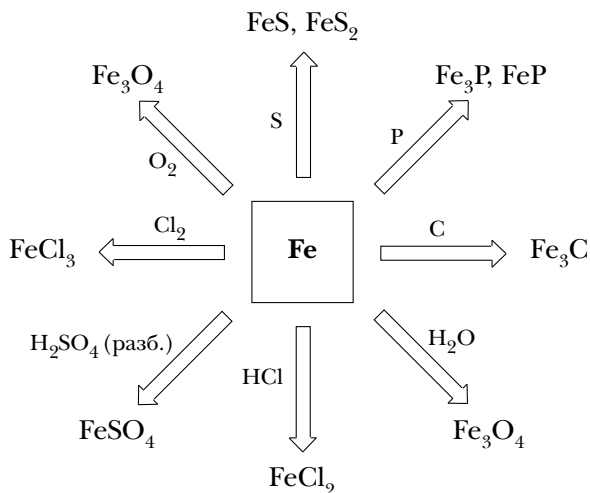
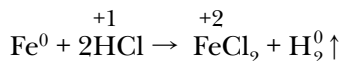
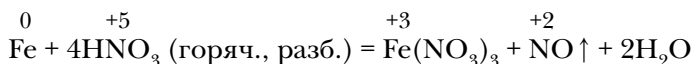


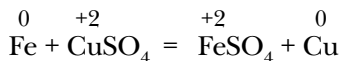
Рис. 64. Химические свойства железа



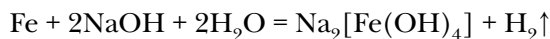
Концентрированные серная и азотная кислоты пассивируют железо. Но с разбавленной азотной кислотой железо реагирует:




Железо реагирует с растворами солей металлов, расположенных в ряду напряжений правее самого железа. При этом железо обычно окисляется до степени окисления +2:

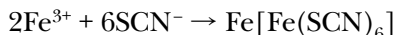


Железо практически не растворяется в щелочах, хотя с кипящим концентрированным раствором щёлочи реакция идёт:

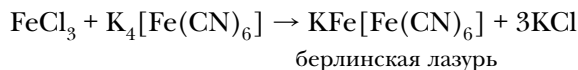


 Ионы железа можно обнаружить в растворе с помощью **качественных реакций** с роданидом калия KSCN, гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — жёлтой кровяной солью или с гексацианоферратом (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — красной кровяной солью.

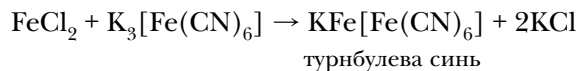
При добавлении к соли железа (III) роданида калия или аммония образуется интенсивное красное окрашивание:



В реакции с жёлтой кровяной солью появляется ярко-синяя окраска (берлинская лазурь):



Ионы Fe^{2+} обнаруживают в растворе при добавлении к нему красной кровяной соли. Возникает ярко-синее окрашивание:



Основные выводы

1. Переходные элементы (металлы побочных подгрупп) входят в состав больших периодов периодической системы.
2. Электронная конфигурация валентного слоя переходных металлов включает электроны внешнего уровня и *d*-электроны предвнешнего.

Ключевые понятия. Переходные элементы • Медь • Цинк • Марганец • Серебро • Хром • Ртуть • Железо • Соединения переходных элементов

Вопросы и задания

- ◆ 1. Определите электронные конфигурации атомов хрома, марганца, меди и серебра. Какие особенности в распределении электронов можно отметить для хрома, меди и серебра?
- ◆ 2. Опишите свойства хрома, марганца, меди и серебра как простых веществ.
- ❖ 3. Заполните следующую таблицу.

Реагенты	Уравнения осуществимых реакций с металлами			
	Cr	Mg	Cu	Ag
O_2				
S				
H_2O				
HCl				
HNO_3 (конц.)				
NiCl_2				

- ❖ 4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения веществ:
 а) медь → оксид меди (II) → сульфат меди (II) → медь → нитрат меди (II) → оксид меди (II) → медь → хлорид меди;

б) серебро → нитрат серебра → иодид серебра → серебро → сульфат серебра;

в) хром → хлорид хрома (II) → хлорид хрома (III) → гидроксид хрома (III) → гексагидроксохромат (III) натрия → хромат натрия → дихромат натрия → сульфат хрома (III) → хром;

г) марганец → сульфат марганца (II) → гидроксид марганца (II) → оксид марганца (IV) → манганат калия → перманганат калия → сульфат марганца (II) → марганец.

- ❖ 5. Составьте уравнения реакций восстановления перманганата калия нитритом натрия: а) в присутствии разбавленной азотной кислоты; б) в нейтральной среде; в) в присутствии гидроксида калия.
- ◆ 6. В колбах без этикеток находятся растворы: сульфата меди (II), нитрата серебра, хлорида хрома (III), хромата натрия и дихромата натрия. Можно ли идентифицировать эти вещества, не используя химические реакции? Как обнаружить указанные соединения химическим способом? Составьте ионные уравнения реакций.

§ 38. Общие способы получения металлов. Понятие о металлургии

Наряду с керамикой и древесиной металлы относятся к числу наиболее распространённых конструкционных материалов и используются человеком с глубокой древности. Несмотря на внедрение полимеров и композитов на их основе, металлы остаются важнейшим исходным сырьём для производства современной техники, обладая неоспоримыми достоинствами по сравнению с другими материалами. К ним относятся:

- способность к взаимному растворению и образованию многочисленных сплавов разнообразного состава;
- высокие теплопроводность и коэффициент термического расширения, низкая теплоёмкость, низкое удельное сопротивление, способность к термоэлектронной эмиссии, ферро- и парамагнетизм, упругость, пластичность, прочность;
- способность деформироваться в холодном и горячем состоянии.

Существенную роль играет также широкое распространение металлов в литосфере и гидросфере Земли. Металлы составляют 86 % числа известных химических элементов: к металлам относятся все *s*-элементы, кроме водорода и гелия, все *d*- и все *f*-элементы, часть *p*-элементов (алюминий, галлий, индий, таллий).

Значение того или иного металла в народном хозяйстве страны принято оценивать долей его производства в общем производстве металлов или в производстве железа и его сплавов. Появление таких отраслей техники, как ракетостроение, атомная энергетика, электроника и др., вызывает по-

требность в материалах с новыми свойствами. Так, после Второй мировой войны промышленное значение приобрели такие металлы, как титан, молибден, цирконий, ниобий. В настоящее время в цветной металлургии производится более 30 металлов, являющихся редкими элементами, и сотни их сплавов.

В соответствии с промышленной классификацией металлы подразделяются на *чёрные* — к ним относятся железо и его сплавы, марганец и хром, производство которых связано с получением чугуна и стали, и *цветные*. Термин «цветные металлы» достаточно условен, так как из всех металлов этой группы только золото и медь имеют ярко выраженную окраску.

Металлические руды

Сырьём в производстве металлов служат *металлические руды*. За небольшим исключением (платина, золото, серебро, частично ртуть и медь) металлы находятся в природе в виде химических соединений, входящих в состав металлических руд.

***Металлическая руда* — горная порода, содержащая в своём составе один или несколько металлов в таких соединениях, количествах и концентрациях, из которых возможно и целесообразно их извлечение при современном уровне обоганительной и металлургической техники.**

Металлические руды классифицируются по следующим признакам.

1. По качеству и количеству металла руды делят на *промышленные* и *непромышленные*.

В конце XIX столетия к промышленным рудам относили горные породы с содержанием меди выше 1,5 %. В настоящее время эта величина снижена до 0,4 %.

2. По числу содержащихся в руде металлов их делят на *монометаллические* (простые) и *полиметаллические* (комплексные).

К полиметаллическим относится большинство руд цветных металлов (медные, медно-никелевые и свинцово-медно-цинковые руды), содержащих до 10–15 различных металлов. Полиметаллическость большинства руд делает экономически необходимым их комплексное использование, т. е. организацию безотходных или малоотходных производств.

3. По содержанию металла руды подразделяют на *богатые*, *средние* и *бедные*.

Руды цветных металлов, как правило, относятся к бедным, однако сопутствующие основному металлу другие элементы по ценности могут значительно превосходить основной компонент руды.

4. По форме нахождения металла руды делятся:

- на *самородные*, содержащие металлы в свободном состоянии (Me);

- *окисленные*, в которых металлы присутствуют в форме различных кислородных соединений (оксидов MeO_n , гидроксидов $Me(OH)_n$, солей многоосновных кислородных кислот);

- *сульфидные*, содержащие сульфиды (MeS) и полисульфиды (MeS_n) металлов;

- *галогенидные*, в которых содержатся соли галогенводородных кислот ($MeHal_n$).

Доступность металлических руд как сырья для производства металлов зависит от их состава (бедные, богатые), географического положения региона и распределения в земной коре.

Основную массу металлов извлекают из руд, содержащихся в земной коре (литосфере). Потенциальным источником металлов можно считать и воды Мирового океана, содержащие до 3,5% растворённых солей, а также залежи металлосодержащих конкреций на дне океана.

Металлургические процессы

В основе производства металлов лежат **металлургические процессы** — извлечения металлов из руд и использование отходов производства. В общем случае металлургический процесс включает три последовательные стадии:

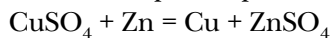
- *подготовка руды* — превращение её в состояние, обеспечивающее извлечение из руды металла;

- *восстановление химического соединения* — металл, содержащийся в руде в виде ионов, переводят в свободный металл;

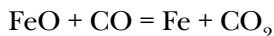
- *вторичная обработка* полученного металла.

Процессы восстановления металлов из руд различаются по природе восстановителя и по условиям восстановления. В качестве восстановителей применяют химические вещества (водород, оксид углерода (II), углерод, металлы) или электрический ток. Сам процесс восстановления можно проводить в растворе, в расплаве или в твёрдой фазе. В зависимости от этого различают следующие методы восстановления.

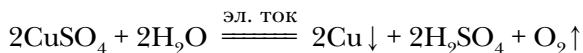
1. *Гидрометаллургическое восстановление* — восстановление химическими восстановителями из водных растворов, например:

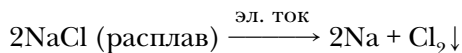


2. *Пирометаллургическое восстановление* — восстановление химическими восстановителями при высокой температуре из расплавов или твёрдой фазы, например:

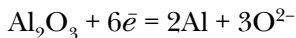


3. *Электрогидрометаллургическое восстановление* — восстановление электрическим током из водных растворов (для малоактивных металлов) или расплавов (для активных металлов), например:





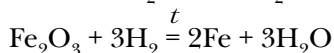
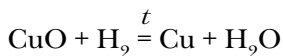
или *электропрометаллургическое восстановление* — восстановление электрическим током при высокой температуре из расплавов, например:



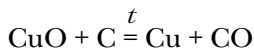
Оба случая восстановления электрическим током представляют собой процессы электролиза в водных растворах или расплавах электролитов, при которых восстанавливаемый металл выделяется на катоде.

Восстановители, используемые в металлургии

Водород. При нагревании водород восстанавливает многие металлы из их оксидов:

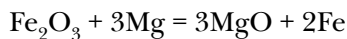
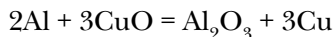


Углерод. Процесс восстановления металлов углеродом называется *карботермией*. Углерод (в виде кокса) является часто используемым восстановителем в металлургии. Привлекает его относительно низкая стоимость, что позволяет использовать его в многотоннажных производствах металлов, например для получения меди из оксида:




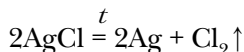
Оксид углерода(II). Он является одним из сильнейших восстановителей в металлургии.

Металлы. Некоторые активные металлы могут быть использованы для восстановления других металлов из их оксидов. Такой процесс называется *металлотермией*:

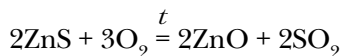


В качестве металлов-восстановителей наиболее часто используются алюминий (*алюмотермия*) и магний (*магнийтермия*).

 Для получения менее активных металлов иногда используется *термическая диссоциация галогенидов*. Например, при получении серебра:

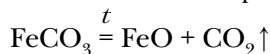


Для извлечения металлов из сульфидных руд проводят *окислительный обжиг* сульфидов:



После этого металлы восстанавливают из соответствующих оксидов.

Для извлечения металлов из карбонатов сначала проводят их *термическое разложение* до соответствующих оксидов, из которых затем получают и сам металл:



Итак, отметим, что большинство металлов в природе находится в химически связанном состоянии. Соединения, пригодные для извлечения металлов, — металлические руды. Для получения многих металлов используются различные восстановители (H_2 , C, CO, Al), а для получения активных металлов проводят электролиз расплавов.

Производство чугуна и стали

По объёму производства и потребления железо является основным металлом. Обычно его используют в виде *сплавов*. Отрасль промышленности, производящая железо и его сплавы, называется **чёрной металлургией**.

Источником получения железа является железная руда (рис. 65), основные компоненты которой — соединения железа: Fe_3O_4 — магнетит (магнитный железняк), Fe_2O_3 — гематит (красный железняк), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — лимонит (бурый железняк), FeS_2 — пирит (железный колчедан, серный колчедан). Поскольку пирит является сырьём для производства серной кислоты, его сначала обжигают, а огарок (Fe_2O_3) используют в производстве чугуна.



Пирит (от греч. *pyr* — «огонь») — минерал золотистого цвета состава FeS_2 . До изобретения спичек один из способов получения огня заключался в высечении искры из камня за счёт удара по нему железным предметом. Конечно, не всякий камень подходил для добывания огня, поэтому наиболее удобному для этих целей минералу и было дано название «пирит».

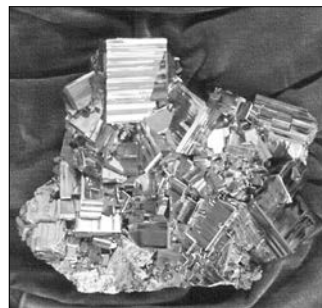


Рис. 65. Пирит — сырьё для получения железа

Продуктами чёрной металлургии являются *чугун* и *сталь*.

Чугун — сплав железа с углеродом, в котором массовая доля углерода составляет более 1,7 %, а также имеются примеси кремния, фосфора, серы и марганца.

Сталь — сплав железа с углеродом, в котором массовая доля углерода составляет менее 1,7 %.

Производство чугуна. Процесс осуществляют в *доменных печах* (*домнах*) (рис. 66). Сырьём для доменного производства служат железная руда, кокс, известняк и горячий воздух.

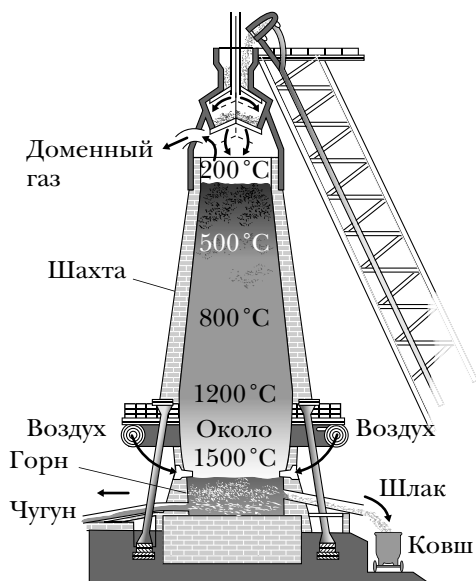
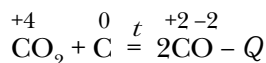
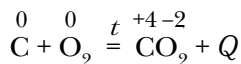
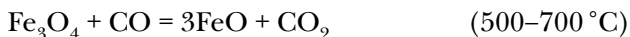
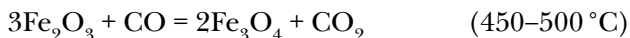
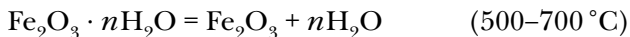


Рис. 66. Устройство доменной печи

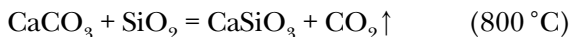
Доменную печь загружают сначала коксом, а затем послойно *агломератом* и коксом. (Агломерат — это определённым образом подготовленная руда, спечённая с флюсом, в данном случае — с известняком.) Через специальные отверстия (фурмы) в нижнюю часть домны подаётся горячий воздух, обогащённый кислородом. В нижней части домны кокс сгорает, образуя CO_2 , который, поднимаясь вверх и проходя сквозь слои накаливаемого кокса, взаимодействует с ним и образует CO :



Руда последовательно претерпевает следующие превращения:



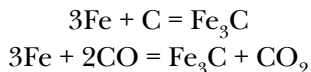
В руде присутствует также *пустая порода*, которую образует главным образом кремнезём SiO_2 — тугоплавкое вещество. Для превращения его в легкоплавкие соединения к руде добавляется флюс. Обычно это известняк. При взаимодействии его с кремнезёмом образуется силикат кальция CaSiO_3 , который легко отделяется в виде шлака:



При восстановлении руды железо получается в твёрдом состоянии. Постепенно оно опускается в более горячую часть печи — *распар* и растворяет в себе углерод. Образуется чугун. Последний плавится и стекает в нижнюю часть домны, а жидкие шлаки собираются на поверхности чугуна, предохраняя его от окисления. Чугун и шлаки периодически выпускают через особые отверстия.

Когда металлическое железо выделяется в жидком состоянии, в нём сравнительно хорошо растворяется углерод. При кристаллизации такого раствора образуется *чугун* — сплав железа с углеродом. Он обладает высо-

кой хрупкостью из-за большого содержания карбида железа Fe_3C (цементита), который образуется в результате следующих побочных реакций:



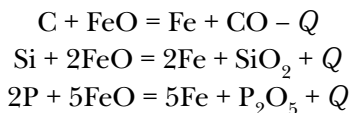
В чугунах содержатся примеси фосфора, серы. Сера ухудшает текучесть чугуна и вызывает хрупкость стали при нагревании до температуры красного каления. Фосфор вызывает *хладноломкость* стали – хрупкость при обычной температуре.

Производство стали. Сущность получения стали из чугуна заключается в уменьшении содержания углерода в металле и возможно более полном удалении примесей – серы и фосфора, а также в доведении содержания кремния, марганца и других элементов до требуемых пределов.

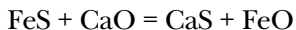
Существует несколько способов переработки чугуна в сталь: *мартеновский*, *бессемеровский* и *томасовский*, они различаются методами окисления.

В бессемеровском и томасовском способах окисление осуществляется кислородом воздуха, продуваемого через расплавленный металл. Во всех процессах углерод, содержащийся в металле, окисляется до CO и CO_2 , удаляемых из реакционной зоны. Кремний Si , марганец Mn , хром Cr и другие металлы, окисляясь, переходят в шлак в виде SiO_2 , MnO и т. д.

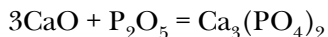
Последовательность процесса окисления может быть представлена следующим образом. В первую очередь окисляется часть железа. Образующиеся оксиды растворяются в металле и взаимодействуют с примесями:



Для максимального удаления примесей серы и фосфора необходимо, чтобы в процессе передела чугуна получались основные шлаки, что достигается путём добавления известняка или извести. Сера, содержащаяся в чугуне в виде FeS , реагирует с оксидом кальция CaO :



Образующийся сульфид кальция переходит в шлак. Получившийся P_2O_5 также взаимодействует с известью, образуя фосфат кальция, переходящий в шлак:



Бессемеровский и томасовский способы осуществляют в конвертерах (рис. 67). *Конвертеры* – аппараты грушевидной формы, изготовленные из специальной котельной стали (кожух) и облицованные (футерованные) изнутри огнеупорными материалами.

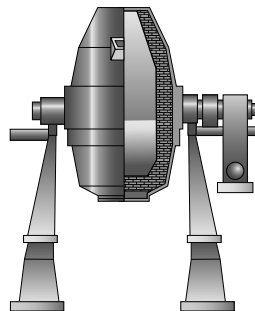


Рис. 67. Кислородный конвертер

Основные выводы

1. Чугун — сплав железа с углеродом, содержание которого $> 1,7 \%$. Сталь — сплав железа с углеродом, содержание которого $< 1,7 \%$.
2. Сырьём для выплавки чугуна, стали и цветных металлов являются металлические руды.
3. Процессы восстановления металлов из руд различаются по восстановителям и условиям реакций.
4. Производство чугуна осуществляется в доменных печах, затем чугун перерабатывают в сталь.
5. Переработка чугуна в сталь может быть осуществлена различными способами: мартеновский, бессемеровский, томасовский. Они различаются методами окисления.

Ключевые понятия. Металлургия • Металлические руды • Восстановление металлов из руд • Восстановители • Чугун • Сталь

Вопросы и задания

- ◇ 1. Что такое металлические руды?
2. По каким критериям классифицируют металлические руды? Приведите различные варианты классификации металлических руд.
- ◇ 3. На каких свойствах металлов основано их широкое применение?
- ❖ 4. Что определяет принципиальную возможность и полноту восстановления металлов из руд?
- ❖ 5. Укажите наиболее часто встречающиеся восстановители, используемые в металлургии. Каковы особенности каждого из этих восстановителей?
- ◆ 6. Выберите наиболее оптимальные способы получения следующих соединений:
 - а) цинка из сульфида цинка;
 - б) железа из карбоната железа (II);
 - в) меди из карбоната гидроксомеди (II);
 - г) натрия из гидроксида натрия;
 - д) вольфрама из оксида вольфрама (VI).Процессы могут быть как одностадийными, так и состоять из нескольких стадий.
- 7. Подготовьте доклады к творческому семинару «Беру патент на идею!» на темы: «Цеолиты — катализаторы XXI века», «Неорганическая химия фотографических процессов», «Магнитные жидкости — технологии будущего».

§ 39. Стехиометрические законы

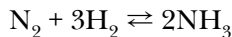
Важнейшие понятия стехиометрии

Стехиометрия (от греч. *stoicheion* — «основа», «элемент» и *metred* — «измеряю») — учение о массовых или объёмных соотношениях реагирующих веществ.

В основе стехиометрии лежат законы сохранения массы, законы Авогадро, Гей-Люссака, постоянства состава, кратных отношений. Соотношения, в которых согласно законам стехиометрии вступают в реакцию вещества, называют стехиометрическими.

Стехиометрические соотношения — соотношения между количествами, массами или объёмами (для газов) реагирующих веществ, рассчитанные на основе уравнений реакций. В основе расчётов по уравнениям реакций лежит следующее положение: отношение количеств реагирующих веществ (моль) равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции.

Например, в реакции синтеза аммиака:



1 моль азота взаимодействует с 3 моль водорода с образованием 2 моль аммиака:

$$n(\text{N}_2) : n(\text{H}_2) : n(\text{NH}_3) = 1 : 3 : 2$$

Вспомним, что же подразумевают под термином «моль».

Моль — это количество вещества, которое содержит столько же частиц (молекул, атомов, ионов, электронов), сколько атомов углерода содержится в 12 г изотопа ^{12}C .

Итак, моль — единица количества вещества*. Эта физическая величина обозначается *n*.

Не существует прибора, который бы измерял количество вещества непосредственно. Чтобы отобрать определённую порцию вещества, необходимо воспользоваться весами (определить массу вещества) или мерной посудой (определить объём). Для того чтобы найти количество вещества по его массе, необходимо знать *молярную массу* вещества.

* В 1971 г. *моль* был введён в Международную систему единиц (СИ) в качестве седьмой основной единицы.

Молярная масса (M) — отношение массы вещества к его количеству. Молярная масса — это масса порции вещества, в которой содержится 1 моль структурных единиц вещества. Молярная масса выражается в граммах на моль (г/моль). Численно она совпадает с относительной молекулярной массой (M_r).

Таким образом, зная массу вещества, можно найти его количество:

$$n = \frac{m \text{ (г)}}{M \text{ (г/моль)}}$$

где m — масса вещества.

В моле любого вещества содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Это число носит название числа Авогадро и обозначается N_A .

Число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ — число частиц, которое содержится в 1 моль любого вещества.

Количество вещества равно отношению числа частиц в данной порции вещества (N) к числу Авогадро:

$$n = \frac{N}{N_A}$$

Стехиометрические законы с позиций атомно-молекулярного учения

Окружающий нас мир состоит из различных видов материи: веществ и полей. Химия — наука о веществах и их превращениях друг в друга.


Вещество — вид материи, имеющей определённый состав (природу и число составляющих его частиц), строение (пространственное расположение частиц) и характерные, постоянные в данных условиях свойства.

В начале XX в. Альберт Эйнштейн установил, что масса (m) и энергия (E) взаимосвязаны:

$$E = mc^2$$

где c — скорость света.

Из этого соотношения следует, что определённому количеству энергии соответствует определённая масса, и наоборот. Масса и энергия — свойства материи.

 С давних времён человек стремился мысленно проникнуть вглубь материи. Учёные Древнего мира (философы) не пользовались экспериментом для изучения природы, а пытались познать её умозрительно. По мнению древнегреческого философа Демокрита, мельчайшими частицами материи являются атомы. Они неделимы и непроницаемы, находятся в постоянном движении и отличаются друг от друга лишь величиной и формой. Однако учение Демокрита не получило дальнейшего

развития, так как господствующей философией древности стало учение другого древнегреческого философа – Аристотеля о четырёх элементах или основных началах природы (огонь, земля, вода, воздух). В Средние века авторитет Аристотеля был очень велик, труды его отстаивала церковь. Только в XVII в. учение Аристотеля перестали считать непогрешимой истиной, и в конце XVIII – начале XIX в. после установления законов химического взаимодействия, или стехиометрических законов, появились данные, позволившие англичанину Дж. Дальтону сформулировать основные положения атомного учения (1803 г.). По Дальтону, все атомы каждого отдельного элемента одинаковы и характеризуются, кроме других свойств, тем, что обладают определённым весом, который он назвал *атомным*. Другое его свойство – неделимость.

Основные положения атомно-молекулярной теории

1. Все вещества состоят из молекул, атомов или ионов. Молекула является мельчайшей частицей, сохраняющей свойства данного химического соединения.

2. Молекулы находятся в постоянном движении. С повышением температуры скорость движения молекул увеличивается.

3. Молекулы различных веществ отличаются друг от друга массой, размерами, строением и химическими свойствами.

4. Молекулы могут состоять как из атомов одного элемента (простые вещества), так и из атомов разных элементов (сложные вещества). Существенное значение имеет количество и взаимное расположение атомов в молекуле.

5. Атомами называются мельчайшие частицы элементов, которые нельзя разложить химическим путём. Таким образом, атом – мельчайшая частица, обуславливающая свойства элемента.

6. Атомная масса (относительная атомная масса) – это масса атома, выраженная в *атомных единицах массы* (а. е. м.).

За атомную единицу массы принята $\frac{1}{12}$ часть массы атома изотопа углерода ^{12}C . Молекулярная масса (относительная молекулярная масса) – это масса молекулы, выраженная в а. е. м.

Молекула – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Она состоит из атомов, соединённых ковалентными связями.

Атом – электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов; атом – это наименьшая частица химического элемента.

Молекулярное строение имеют многие неорганические соединения с ковалентными полярными и неполярными связями (H_2O , NH_3 , O_3 , O_2 , Cl_2 и т. д.) и большинство органических веществ.

Немолекулярное строение имеют металлы, ионные соединения (NaF , CuO), а также неорганические вещества, в которых атомы объединяются в цепи или каркасные структуры, например алмаз, графит, кварц.

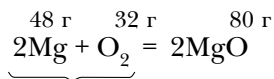
Закон сохранения массы вещества

Закон сохранения массы вещества был открыт М.В. Ломоносовым в 1748 г. К сожалению, это открытие Ломоносова, как и многие другие, долго оставалось неизвестным. Поэтому данный закон был вновь открыт в 1773 г. французским химиком А.Л. Лавуазье.

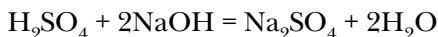
Закон сохранения массы в настоящее время может быть сформулирован следующим образом.

Масса всех веществ, вступающих в реакцию, равна массе всех веществ, образовавшихся в результате реакции.

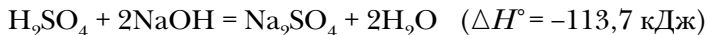
С позиций атомной теории этот закон вполне понятен. При химической реакции количество атомов до и после реакции остаётся одинаковым. Это видно из следующего примера:



Рассмотрим реакцию нейтрализации:



Взаимодействие кислот с щелочами всегда сопровождается выделением теплоты, поэтому приведённое выше символическое уравнение химической реакции не полностью отражает процесс. Правильнее было бы записать эту реакцию следующим образом:



Теперь, когда уравнение записано полностью, то, строго говоря, мы вступаем в противоречие с законом сохранения массы. Действительно, в соответствии с соотношением Эйнштейна если при реакции выделяется энергия, то масса продуктов реакции должна быть меньше массы исходных реагентов на величину, эквивалентную выделившейся энергии.

Вычислим уменьшение массы продуктов реакции при взаимодействии 1 моль H_2SO_4 с 2 моль NaOH . Как было указано выше, при взаимодействии таких количеств серной кислоты и щёлочи выделяется 113,7 кДж энергии (113 700 Дж). Из соотношения Эйнштейна находим изменение массы:

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{113\,700 \text{ Дж}}{(3 \cdot 10^8)^2} \approx 1,26 \cdot 10^{-12} \text{ кг}$$

где $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ — скорость света.

В настоящее время даже самые совершенные весы не дают возможности регистрировать столь малые изменения массы. Таким образом, в пределах точности измерительных приборов закон сохранения массы практически справедлив для химических реакций, однако этот закон не может быть применён к процессам, сопро-

обладающим выделением очень большого количества энергии, например к термоядерным реакциям, в которых участвуют ядра атомов.

Поскольку превращения веществ почти всегда сопровождаются поглощением или выделением энергии, а энергии соответствует определённая масса, закон сохранения массы и закон сохранения энергии не существуют отдельно друг от друга. В природе проявляется один общий закон — *закон сохранения массы и энергии*.

Закон кратных отношений

Закон кратных отношений формулируется так.

Если два элемента образуют друг с другом несколько соединений, то массы одного элемента, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

Этот закон с очевидностью вытекает из атомно-молекулярной теории. Так, например, оксиды углерода CO и CO_2 на 12 г углерода содержат 16 и 32 г кислорода соответственно, т. е. массы кислорода в 1 моль каждого из этих соединений приходятся на одну и ту же массу углерода и относятся друг к другу как 1 : 2. Другим примером могут служить оксиды азота — N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 : на 14 г азота в этих соединениях приходится соответственно 8, 16, 24, 32 и 40 г кислорода, т. е. массы азота и кислорода относятся между собой как 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Следует отметить, что этот закон можно считать справедливым только для соединений в *газообразном* и *парообразном состояниях*. Для соединений в твёрдом состоянии возможны отклонения от этого закона.

Рассмотрим пример решения задачи на вывод формулы соединения, если известны массовые доли элементов.

Задача. В некотором соединении массовая доля азота составляет 30,4 %, а кислорода — 69,6 %. Выведите формулу этого соединения.

Решение. Пусть x — число атомов азота, а y — число атомов кислорода в данном соединении. Тогда формула вещества будет N_xO_y . Выразим количество вещества атомов азота и кислорода через молярную массу:

$$x = \frac{M_r(\text{N}_x\text{O}_y) \cdot w(\text{N})}{A_r(\text{N})}$$

$$y = \frac{M_r(\text{N}_x\text{O}_y) \cdot w(\text{O})}{A_r(\text{O})}$$

В данном случае нам не достаёт лишь относительной молекулярной массы соединения. Выявим простейшее соотношение элементов $x : y$:

$$x : y = \frac{M_r(\text{N}_x\text{O}_y) \cdot w(\text{N})}{A_r(\text{N})} : \frac{M_r(\text{N}_x\text{O}_y) \cdot w(\text{O})}{A_r(\text{O})}$$

$$x : y = \frac{M_r(N_xO_y) \cdot w(N)}{A_r(N)} \cdot \frac{A_r(O)}{M_r(N_xO_y) \cdot w(O)}$$

$$x : y = \frac{w(N)}{A_r(N)} : \frac{w(O)}{A_r(O)}$$

Подставляя данные, получаем соотношение:

$$x : y = \frac{0,314}{14} : \frac{0,696}{16}$$

Таким образом, $x : y = 0,0217 : 0,0435$.

Чтобы упростить это соотношение, разделим оба числа (0,0217 и 0,0435) на наименьшее из них (на 0,0217). Получим:

$$x : y = 1 : 2.$$

Таким образом, формула искомого вещества — NO_2 .

Закон постоянства состава

Закон постоянства состава формулируется следующим образом.

Качественный и количественный состав индивидуального химического соединения строго постоянен и не зависит от способа его получения.



После открытия закона сохранения массы и окончательного утверждения в химической науке атомистических представлений был поставлен следующий вопрос: соединяются ли химические элементы между собой в каких-то определённых соотношениях, или же количественные соотношения между элементами в их соединениях неопределённые и зависят лишь от того, сколько каждого элемента было взято для данной реакции. В первом случае для какой-то пары элементов следовало ожидать образования лишь небольшого числа соединений с чётко определённым составом, причём состав каждого из них должен был заметно отличаться от состава любого другого соединения. Во втором случае можно было бы ожидать, что получится непрерывный ряд соединений, состав которых изменялся бы постепенно.

Этот вопрос в начале XIX в. (1801–1808 гг.) вызвал бурную полемику между двумя выдающимися химиками того времени К.Л. Бертолле и Ж.Л. Прустом. Пруст отстаивал первую точку зрения, Бертолле — вторую, приводя в качестве аргумента свойства растворов, которые остаются однородными, даже если их состав изменяется в широких пределах. В итоге химики в большинстве своём согласились с точкой зрения Пруста, и в химии утвердился один из важных её законов — *закон постоянства состава*.

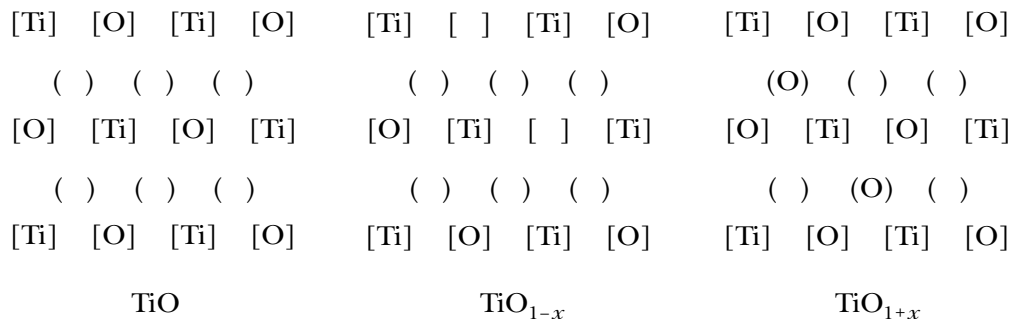
Таким образом, получается, что соотношения между массами элементов, входящих в состав данного соединения, постоянны и не зависят от способа получения этого соединения. Так, вода всегда содержит 11,11 % водорода и 88,89 % кислорода (по массе).

Впоследствии были уточнены границы применимости закона постоянства состава. Были обнаружены соединения, состав которых колеблется в известных пределах. К ним относятся, например, некоторые оксиды переходных элементов — железа, титана и др. Закон постоянства состава *справедлив для веществ в газообразном или парообразном состоянии*. Для веществ в твёрдом состоянии возможны отклонения. Так, состав низшего оксида титана в зависимости от условий синтеза может колебаться от $\text{TiO}_{0,8}$ до $\text{TiO}_{1,2}$.

Таким образом, TiO является частным случаем соединения переменного состава. В настоящее время известно большое число соединений, не отвечающих закону кратных отношений и закону постоянства состава.

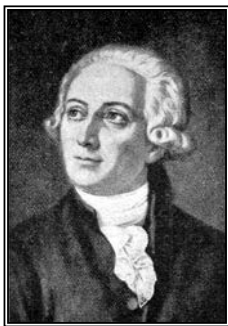


Соединения переменного состава получаются в результате кристаллизации вещества с дефектами в кристаллической решётке. Например, оксид титана TiO кристаллизуется в структуре типа NaCl . Если узловые атомы этого соединения изобразить заключёнными в квадратные скобки, а межузловое пространство или атом в этом пространстве обозначить круглыми скобками, то структура TiO_n может быть представлена следующими схемами:



Таким образом, кристаллическая решётка TiO_{1-x} имеет вакансии (незанятые места) в узлах расположения атомов кислорода, а в кристаллической решётке TiO_{1+x} избыточные атомы кислорода внедрены в междоузлия решётки. Благодаря наличию пустот или избыточных внедрённых атомов в кристаллических решётках некоторые материалы проявляют новые интересные свойства, например полупроводниковые.

Стехиометрические соединения (постоянного состава) получили название *дальтони́дов*, а нестехиометрические соединения (переменного состава) стали называть *бертоллидами*.



Антуан Лоран
Лавуазье
(1743–1794)



Антуан Лоран Лавуазье в 1764 г. окончил юридический факультет Парижского университета, но, кроме юриспруденции, основательно занимался естественными и точными науками. В 1765 г. Лавуазье представил работу «О лучшем способе освещать улицы большого города». Чтобы увеличить чувствительность своего зрения к слабым изменениям силы света, Лавуазье провёл шесть недель в тёмной комнате!

Лаборатория Лавуазье была одним из главных научных центров Парижа. Получив в 1774 г. (вслед за К.В. Шееле и Дж. Пристли) кислород, Лавуазье создал *кислородную теорию горения*. В 1775–1777 гг. Лавуазье установил состав воздуха. В 1781 г. совместно с Ж.Б. Менье определил состав воды. В 1785 г. они синтезируют воду из водорода и кислорода.

В 1789 г. Лавуазье опубликовал учебник «Элементарный курс химии», основанный на кислородной теории горения и новой номенклатуре, который стал первым учебником новой химии.

Лавуазье первый предложил классификацию «простых тел». Вместе с К.Л. Бертолле Лавуазье разработал принципы новой номенклатуры химических соединений; принимал участие в создании метрической системы мер и весов.

Творец химической революции, Лавуазье стал жертвой революции социальной. Ещё в 1769 г. Лавуазье вступил в Компанию откупов — организацию из сорока крупных финансистов Франции. Участие в Компании откупов стало одной из причин, по которой Лавуазье был в 1794 г. приговорён к смертной казни. Научная известность не спасла Лавуазье от смерти. «Палачу довольно было мгновения, чтобы отрубить эту голову, — сказал известный математик Лагранж по поводу казни Лавуазье, — но будет мало столетия, чтобы дать другую такую же...» В 1796 г. Лавуазье был посмертно реабилитирован.

Основные выводы

1. **Стехиометрия** — соотношения между количествами, массами или объёмами (для газов) реагирующих веществ, рассчитаны на основе уравнений реакций.
2. **Закон сохранения массы**: масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.
3. **Закон кратных отношений**: если два элемента образуют друг с другом несколько соединений, то массы одного элемента, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.
4. **Закон постоянства состава**: качественный и количественный состав индивидуального химического соединения строго постоянен и не зависит от способа его получения.

Ключевые понятия. Закон постоянства состава • Закон сохранения массы
• Закон кратных отношений • Атомно-молекулярное учение

Вопросы и задания

- ◆ 1. Многие законы имеют свои ограничения. Приведите примеры таких ограничений для стехиометрических законов.
- ❖ 2. Прочитайте высказывание М.В. Ломоносова, сделанное в 1748 г.: «Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому. Так ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения: ибо тело, движущее своей силой другое, столько же оные у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает». О чём идёт речь? Как вы это понимаете?
- ❖ 3. Почему в химических расчётах пренебрегают изменением массы, вызванным поглощением или выделением энергии? Ответ мотивируйте.
- ❖ 4. Какова масса кусочка платины, в котором содержится столько же атомов, сколько их содержится в 19,7 г золота?
- ❖ 5. Рассчитайте массу порции вещества, в которой содержится: а) $6,0 \cdot 10^{23}$ молекул бензола; б) $9,03 \cdot 10^{23}$ молекул толуола; в) $1,806 \cdot 10^{24}$ молекул фенола.
- ❖ 6. Как, используя только периодическую систему, рассчитать массу атома того или иного химического элемента? Вычислите массу атома: а) натрия; б) серы.
- ❖ 7. Масса атома кислорода равна $2,66 \cdot 10^{-26}$ кг. Берцелиус принял для составления своей таблицы относительных атомных весов относительную атомную массу кислорода за 100. Рассчитайте относительную атомную массу по Берцелиусу: а) серы; б) меди; в) натрия.
- ❖ 8. Приведите примеры веществ, на которые не распространяется закон постоянства состава вещества. Объясните, почему такие соединения имеют переменный состав.
- ◆ 9. Выведите формулу соединения, в котором массовые доли углерода, водорода и хлора соответственно составляют 10,04; 0,84; 89,12 %. Как называется и где применяется это вещество?
- ◆ 10. В ходе качественного анализа некоторой соли установлено, что в её состав входят барий, хлор и вода. Результаты количественного анализа следующие: массовая доля бария — 56,03 %, хлора — 28,84 %, воды — 15,02 %. Найдите формулу данного вещества.

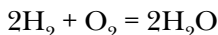
§ 40. Газовые законы в химии

Закон объёмных отношений и закон Авогадро

Важным этапом на пути создания шкалы атомных масс было установление Ж.Л. Гей-Люссаком закона объёмных отношений. Закон объёмных отношений формулируется следующим образом.

При неизменных значениях температуры и давления стехиометрические объёмы реагирующих газов относятся между собой и к объёмам получающихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.

Например, два объёма водорода и один объём кислорода дают два объёма водяного пара:



В 1811 г. итальянский учёный А. Авогадро высказал гипотезу, которая теперь является законом (закон Авогадро).

В равных объёмах газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро вытекают следующие **следствия**.

1. Если в равных объёмах газов при одинаковых условиях имеется одинаковое число молекул, то можно сделать и обратное заключение — одинаковое число молекул любого газа при одних и тех же условиях занимает один и тот же объём.

2. Поскольку 1 моль любого вещества содержит одно и то же число молекул, то, следовательно, 1 моль любого газообразного вещества при одинаковых условиях занимает один и тот же объём.

При нормальных условиях (0 °С, 101,3 кПа) он составляет 22,414 л (для приближённых расчётов — 22,4 л). Эта величина называется *молярным объёмом* газа (V_n):

$$V_n = 22,4 \text{ л/моль}$$

Таким образом, всегда можно вычислить количество газообразного вещества по формуле:

$$n = \frac{V}{V_n}$$

3. Отношение объёмов реагирующих веществ, измеренных при одинаковых условиях, равно отношению стехиометрических коэффициентов.

4. При одинаковых условиях (температуре и давлении) отношение абсолютных значений плотности газов равно отношению их молярных масс:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Отношение $\frac{M_1}{M_2}$ равно *относительной плотности* газа (1) к газу (2), её обозначают символом D .

Молярную массу газа (1) можно вычислить, зная относительную плотность газа (1) по газу (2) и относительную молекулярную массу газа (2):

$$M_1 = D_1 \cdot M_2$$

Если определяют плотность газа по отношению к воздуху, то $M_1 = D_{\text{в}} \cdot M_{\text{в}} = 29D_{\text{в}}$ (средняя молярная масса воздуха равна 29 г/моль).

Уравнение Клапейрона — Менделеева



А если потребуется вычислить объём газа при условиях, отличных от стандартных?

Вычисления могут быть сделаны как с помощью обычных пропорций, так и на основе уравнения Клапейрона — Менделеева:

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

где p — давление; V — объём газа; m — масса газа; T — абсолютная температура (в кельвинах); n — количество вещества; R — универсальная газовая постоянная. Для расчёта абсолютной температуры к значению температуры в градусах Цельсия следует прибавить 273:

$$T = t + 273$$

Универсальная газовая постоянная является важнейшей физической константой. Её физический смысл — работа расширения 1 моль идеального газа при увеличении его температуры на 1 К.

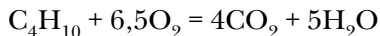
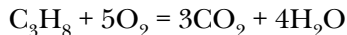
$$R \approx 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

При использовании для расчётов формулы Клапейрона — Менделеева следует все значения физических величин выражать в единицах СИ: массу — в килограммах, объём — в метрах кубических, давление — в паскалях.

Рассмотрим пример решения задачи на вычисление состава газовой смеси по данным о сгорании порции смеси.

Задача. К смеси пропана и *n*-бутана объёмом 100 мл добавили 600 мл кислорода и смесь подожгли. После полного сгорания углеводородов смесь веществ после реакции привели к исходным условиям, и после конденсации воды её объём составил 390 мл. Вычислите объёмные доли углеводородов в исходной смеси. Рассчитайте плотность этой смеси по воздуху ($D_{\text{в}}$).

Решение. Составим уравнения реакций горения углеводородов:



Обозначим объём пропана x мл, а объём n -бутана — y мл:

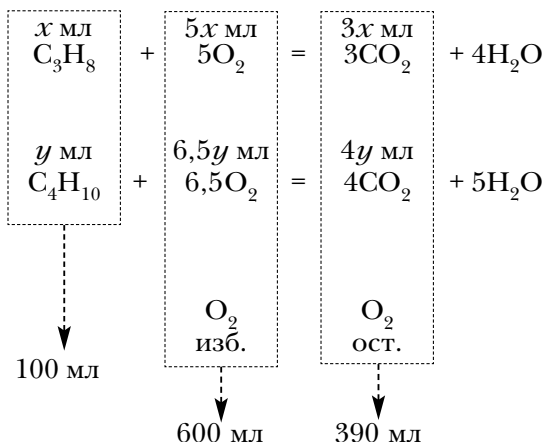
$$V(\text{C}_3\text{H}_8) = x \text{ мл}; V(\text{C}_4\text{H}_{10}) = y \text{ мл}$$

Исходный объём смеси составляет 100 мл, отсюда можно составить уравнение:

$$x + y = 100$$

Для того чтобы найти x и y , требуется составить и решить систему из двух уравнений. Одно уравнение системы есть, как составить второе уравнение?

Допустим, что кислород, добавленный к смеси углеводородов, был в избытке. Часть кислорода (от 600 мл), которая составляет избыток и не израсходована при горении, может быть выражена через x и y . Для этого найдём объём кислорода, который потребуется для сгорания данного объёма пропана и данного объёма n -бутана, воспользовавшись *законом Авогадро*:



Отсюда

$$V_{\text{изб}}(\text{O}_2) = 600 - 5x - 6,5y$$

Выразим через x и y объём остатка кислорода в газовой смеси после реакции. Объём газовой смеси после реакции составляет 390 мл. Найдём объём углекислого газа, образовавшегося в результате сгорания пропана и n -бутана:

$$V_{\text{ост}}(\text{O}_2) = 390 - 3x - 4y$$

Избыточный объём кислорода остаётся после реакции неизменным, т. е.

$$V_{\text{изб}}(\text{O}_2) = V_{\text{ост}}(\text{O}_2)$$

$$600 - 5x - 6,5y = 390 - 3x - 4y$$

Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 100 \\ 600 - 5x - 6,5y = 390 - 3x - 4y \end{cases}$$

В результате решения системы получим:

$$\begin{cases} x = 80 \\ y = 20 \end{cases}$$

Итак, $V(\text{C}_3\text{H}_8) = 80$ мл; $V(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 20$ мл.

Вычислим объёмные доли компонентов в исходной смеси:

$$\varphi(\text{C}_3\text{H}_8) = 80/100 = 0,8, \text{ или } 80\%$$

$$\varphi(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 20/100 = 0,2, \text{ или } 20\%$$

Находим условную молярную массу смеси. Она равна сумме произведений мольной доли каждого из компонентов смеси и его молярной массы. В газовых смесях мольная доля совпадает с объёмной, поэтому:

$$\begin{aligned} M_{\text{усл}} &= n(\text{C}_3\text{H}_8) \cdot M(\text{C}_3\text{H}_8) + n(\text{C}_4\text{H}_{10}) \cdot M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \\ &= 0,8 \cdot 44 + 0,2 \cdot 58 = 46,8 \text{ (г/моль)} \end{aligned}$$

Теперь находим плотность по воздуху данной смеси. Для этого её условную молярную массу разделим на условную молярную массу воздуха (на 29):

$$D_{\text{в}} (\text{см.}) = \frac{46,8}{29} = 1,614$$

Ответ: $\varphi(\text{C}_3\text{H}_8) = 80\%$; $\varphi(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 20\%$; $D_{\text{в}} (\text{см.}) \sim 1,614$.

Основные выводы

1. Закон объёмных отношений: при неизменных значениях температуры и давления объёмы реагирующих газов относятся между собой и к объёмам получающихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.
2. Закон Авогадро: в равных объёмах газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.
3. Одинаковое число молекул любого газа при одинаковых условиях занимает один и тот же объём.
4. Так как 1 моль любого вещества содержит одно и то же число молекул, то, следовательно, 1 моль любого газообразного вещества при одинаковых условиях занимает один и тот же объём, при нормальных условиях — это 22,4 л/моль (молярный объём газов).
5. При одинаковых условиях (температуре и давлении) отношение масс равных объёмов газов равно отношению их молярных масс.

Ключевые понятия. Закон кратных объёмных отношений • Закон Авогадро • Следствия из закона Авогадро • Относительная плотность газов • Уравнение Клапейрона — Менделеева • Универсальная газовая постоянная

Вопросы и задания

- ◇ 1. Найдите плотность по водороду: а) этана; б) диборана B_2H_6 ; в) смеси этана и аммиака, в которой объёмная доля этана составляет 30 %.
- ❖ 2. Плотность по воздуху некоторого газа состава XH_3 составляет 1,17. Найдите элемент X и назовите вещество XH_3 .
- ❖ 3. Образец газа массой 1 г занимает объём 0,7 л (н. у.). Определите, о каком газе идёт речь, если известно, что это простое вещество, молекула которого двухатомна.
- ❖ 4. Смесь метана и кислорода массой 64 г при н. у. занимает объём 67,2 л. Вычислите плотность по воздуху этой смеси. Определите объёмные доли компонентов смеси, если смесь взорвать и сконденсировать водяные пары.
- ❖ 5. Вычислите, какой объём кислорода потребуется для полного сгорания пропана объёмом 5 л (объёмы газов приведены при одних и тех же условиях). Какой закон используется в ходе решения этой задачи?
- ❖ 6. К смеси водорода и метана объёмом 20 мл добавили 30 мл кислорода и смесь взорвали. После конденсации паров воды газовую смесь пропустили через трубку, заполненную оксидом кальция. Один из компонентов газовой смеси был поглощён, а на выходе осталось 5 мл газа. Определите объёмные доли компонентов в исходной газовой смеси.
- ❖ 7. В результате реакции железа с разбавленной серной кислотой образовался водород, объём которого составил 10 л (20 °С, 98,5 кПа). Вычислите массу железа, израсходованную в реакции.
- ❖ 8. Вычислите объём кислорода (20 °С, 755 мм рт. ст.), который можно получить в результате разложения перманганата калия массой 15,8 г.

§ 41. Моющие и чистящие средства

Бытовая химия является неотъемлемой частью нашей повседневной жизни. Благодаря всевозможным чистящим и дезинфицирующим средствам появилась возможность содержать своё жилище в чистоте, не прилагая особых усилий. Применение моющих и чистящих средств, предназначенных для мытья домашней утвари, окон, пола и т. д., даёт возможность сберечь наши силы и драгоценное время.

Существуют разнообразные моющие средства: стиральные порошки, ополаскиватели, смягчители, отбеливатели и аппретирующие* средства. Моющие средства производят преимущественно в виде жидкостей. Вторым по популярности применения видом являются традиционные порошкообразные составы (рис. 68).

Моющие средства (детергенты) — вещества, усиливающие моющее действие воды.

Первыми детергентами были *мыла*, полученные из встречающихся в природе веществ. Вспомним, что представляют собой мыла (с ними мы знакомимся в курсе органической химии).

Мыла — это калиевые и натриевые соли высших жирных кислот.

В настоящее время под детергентами обычно понимают синтетические вещества, сходные с мылом благодаря своему моющему действию. **Синтетические моющие средства (СМС)** используют в быту и в промышленности. Их применяют для отбеливания текстиля, при крашении и аппретировании тканей, в металлургии на стадиях очистки и травления металлов, для стерилизации оборудования в пищевой промышленности, а также в производстве косметики.

Наиболее распространённые синтетические моющие средства — **сульфонаты натрия**. Существуют многочисленные их разновидности, различающиеся по свойствам. Для специальных целей используются и другие соединения.



Рис. 68. Моющие и чистящие средства

* *Аппретирование* (от франц. *apprêter* — «окончательно отделывать») — пропитка текстильных материалов, нанесение на них специальных веществ.

Синтетические моющие средства (СМС) — многокомпонентные композиции, применяемые в водных растворах для удаления загрязнений с различных поверхностей.

Применение мыла всегда осложняется, если для мытья и стирки берётся жёсткая вода. В этом случае расход мыла для достижения ощущения «мыльности» существенно увеличивается. Это объясняется присутствием в жёсткой воде растворимых солей магния и кальция, которые реагируют с мылом, образуя нерастворимые соединения. Лишь после того, как растворённые соли удалены благодаря реакции с мылом, прибавление дополнительных количеств мыла приводит к проявлению его моющих свойств. Кроме этого, при полоскании ткани в жёсткой воде после применения мыла на ней осаждается нерастворимое «кальциевое мыло», которое портит её внешний вид. Поэтому в местностях с жёсткой природной водой устанавливают специальное оборудование для умягчения воды.

Громадное преимущество почти всех СМС по сравнению с обычным мылом состоит в том, что в жёсткой воде они действуют не хуже, чем в мягкой. Но в то же время серьёзной экологической проблемой является то, что СМС, в отличие от мыла, не утилизируются в природе и по сей день остаются одним из наиболее серьёзных загрязнителей окружающей среды. Производство СМС, предназначенных для текстильной промышленности, началось в Германии, а синтетических детергентов бытового назначения — в США после Второй мировой войны. Оно росло чрезвычайно быстро и вскоре по объёму продаж сравнялось с традиционным мылом.

Моющие средства для стирки

Имеющиеся в продаже моющие средства редко представляют собой чистые вещества. Обычно они содержат и другие компоненты, например умягчители воды и отбеливатели, которые увеличивают их эффективность.

Кусок мыла для мытья лица и рук может быть действительно мылом, а может быть и синтетическим моющим средством или сочетанием того и другого. Для мытья посуды предназначаются относительно мягкие детергенты, поскольку при этом приходится погружать руки в моющий раствор. В посудомоечной машине можно использовать более сильные средства. Для усиления действия моющих средств применяют различные фосфаты, силикаты и бораты.

В моющих средствах для стирки белья, помимо собственно детергента, используют и другие вещества. Например, отбеливатели окисляют и тем самым разрушают некоторые виды загрязнителей и красящих веществ. Классическим окислителем для этих целей служит хлор. В современных стиральных порошках используют более избирательные отбеливатели, основанные на соединениях брома, пероксидборате (часто называемом перборатом) и моно-

пероксисульфате. Другие действуют как усилители белизны или *осветлители*. Предмет является совершенно белым, если отражает весь свет, падающий на него. Поэтому в стиральные порошки добавляют вещество, которое обеспечивает не только полное отражение видимого света, но и частичное превращение ультрафиолетового (невидимого) света в белый или голубоватый. В результате ткань становится «ослепительно белой».

Для удаления грязи с кухонной раковины также применяется специальный моющий порошок. Он содержит сильные моющие средства, отбеливатели и *абразивы*. **Абразивы** (от франц. *abrasif* – «шлифовальный», от лат. *abradere* – «соскабливать») – это материалы, обладающие высокой твёрдостью и используемые для обработки поверхности (шлифования, полирования) различных материалов.

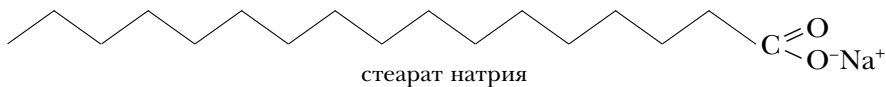
Для очистки сковород с антипригарным тефлоновым покрытием используют моющие порошки с низкой абразивностью. Особо эффективные смеси, содержащие сильные щёлочи, предназначены для удаления пригара в печах.

Жёсткая вода создаёт серьёзные проблемы и при мытье волос. В этом случае полезными оказываются синтетические моющие средства сульфатного типа – алкилсульфаты $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, которые смывают природные жиры.

Механизм действия детергентов

Рассмотрим на примере обычного мыла и додецилсульфата натрия, одного из первых синтетических детергентов, механизм удаления грязи мылом и синтетическими моющими средствами.

При растворении в воде стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$ – основной компонент мыла, сходные с ним вещества и алкилбензолсульфонат натрия ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$) диссоциируют на ионы, образуя ионы натрия и стеарат-ионы или алкилбензолсульфонат-ионы соответственно:



В стеарат-ионе углеродная цепь неразветвлена. В алкилбензолсульфонат-ионе углеродная цепь разветвлённая.

Молекулу мыла можно представить в виде катиона Na^+ и органического аниона, в котором содержится 18 атомов углерода. Для моющего действия важно то, что данные анионы растворимы в жирах и маслах, а ведь именно благодаря жиру грязь прилипает к вещам; и если поверхность полностью очищена от жира, грязь не задерживается на ней. Таким образом, при диссоциации наряду с катионом (ион Na^+) возникает объёмный анион, содержащий липофильный (растворяющийся в жирах) «хвост», представляющий собой углеводородный радикал. Очищающее действие синтетических моющих средств обусловлено особенностями строения их молекул, их двойственной природой, в них можно выделить две группы: гидрофильную («водолюбивую») и гидрофобную («боящуюся воды»). При растворении моющего средства в воде неполярный (гидрофобный органический радикал) конец его молекулы растворяется в каплях масла (жира), а полярный (гидрофильный) остаётся в водном растворе. Благодаря этому мыльный раствор прекрасно смачивает поверхности с загрязнениями неполярной (гидрофобной) природы.

Как показано на рисунке 69, образующиеся анионы мыла (рис. 69, а) и алкилбензолсульфоната (рис. 69, б) концентрируются на границе раздела воды и жира. Водорастворимый (гидрофильный) отрицательно заряженный конец остаётся в воде, тогда как углеводородная часть погружена в жир. Чтобы поверхность раздела была наибольшей, жир должен присутствовать в виде мельчайших капелек. В результате образуется эмульсия — взвесь капелек жира (масла) в воде.

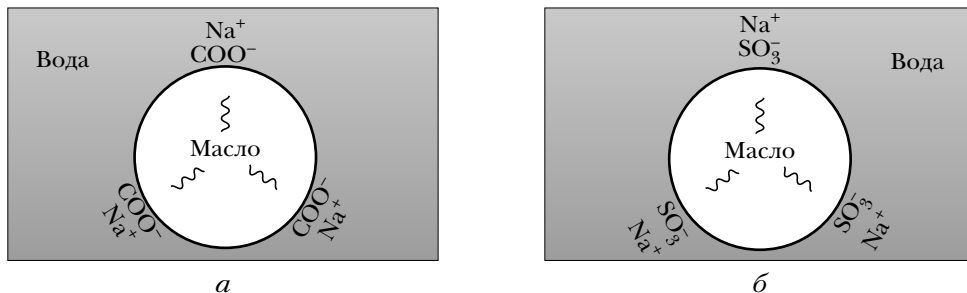


Рис. 69. Схема расположения частиц в эмульсии масло — вода: а — при использовании мыла; б — при использовании алкилбензолсульфоната

Если на твёрдой поверхности имеется плёнка жира, то при контакте с водой, содержащей детергент, жир покидает поверхность и переходит в воду в виде мельчайших капель.

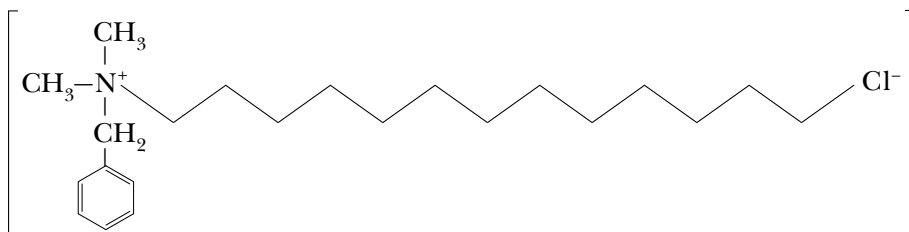
Любое вещество, склонное собираться на поверхности раздела масло — вода, называют *поверхностно-активным веществом* (ПАВ). В отличие от традиционного мыла натриевые соли сульфокислот — сильные электролиты. Они не подвергаются гидролизу, и, следовательно, их растворы имеют нейтральную реакцию. Синтетические моющие средства сохраняют

свое действие даже в жёсткой воде, так как их кальциевые и магниевые соли хорошо растворяются.

Синтетические детергенты — это синтетические поверхностно-активные вещества с особо высокой моющей способностью. В промышленности термин «синтетическое моющее средство», как правило, означает материал, включающий поверхностно-активный компонент, отбеливатели и другие добавки.

Мыло, алкилбензолсульфонаты и многие другие моющие средства, где именно анион растворяется в жирах, называют *анионоактивными*. Существуют поверхностно-активные вещества, в которых жирорастворимым является катион. Их называют *катионоактивными*.

Типичный катионный детергент — *хлорид алкилдиметилбензиламония*:



Это — соль четвертичного аммониевого соединения.

Хлорид-анион остаётся в воде (он является гидрофильным), а объёмный углеводородный (липофильный) радикал ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}-$), соединённый с положительно заряженным атомом азота, размещается в плёнке жира, т. е. действующим компонентом является катионная часть.

Некоторые из катионоактивных детергентов обладают сильным антимикробным действием; их применяют в составе моющих средств, предназначенных не только для мытья, но и для дезинфекции. Однако если они вызывают раздражение глаз, то при их использовании в аэрозольных составах это свойство должно быть отражено в инструкции.

Последние успехи в разработке моющих средств для стирки связаны с применением *ферментов*. Определённые ферменты катализируют реакции, подобные тем, которые идут при переваривании пищи, поэтому они очень эффективны для удаления пятен от травы, яиц, молока, шоколада, детского питания и соусов. Ферменты, используемые в составе моющих средств, безвредны и применяются в очень малых количествах.



В конце 1960-х — начале 1970-х гг. возникла новая проблема, отчасти связанная с широким использованием моющих средств. Речь идёт об *эвтрофикации* (от греч. *eutrophia* — «хорошее питание»), или старении, озёр. Эвтрофикацию обычно относят к загрязнению окружающей среды, хотя процесс этот естественный. Если под загрязнением окружающей среды понимается выброс в водоёмы,

атмосферу или почву веществ, вредных для растительного и животного мира, то эвтрофикация, напротив, вызывает избыточное накопление необходимых для жизни веществ, например нитратов и фосфатов. Фосфаты, используемые в моющих средствах, участвуют в питании растений. Когда богатые фосфатами сточные воды попадают в озеро, начинается ускоренный рост водорослей и других водных растений. При этом расходуется кислород, растворённый в водоёме. Озеро «задыхается», и от недостатка кислорода может погибнуть рыба. Отходы жизнедеятельности человека и животных также способствуют эвтрофикации водоёмов. Основной же вред причиняют удобрения, смываемые с сельскохозяйственных угодий.

Моющие средства — не единственный источник фосфатов в озёрах, а фосфаты — не единственная причина эвтрофикации, тем не менее предпринимаются усилия по замене фосфатов в составе детергентов, в частности нитрильтриацетатом.

Косметические моющие средства

К косметическим моющим средствам относят *туалетное мыло* и *шампуни*. **Туалетное мыло** изготавливают из высококачественного говяжьего или свиного сала, растительного саломаса (гидрированных хлопкового, подсолнечного, соевого и других растительных масел), канифоли, кокосового масла и синтетических жирных кислот. Качество туалетного мыла зависит от содержания в нём жирных кислот: чем больше в мыле жирных кислот, тем сильнее его очищающее свойство. Туалетное мыло содержит не менее 72 % жирных кислот и не более 0,05 % свободной щёлочи, только в «Детском мыле» содержится 0,024 % щёлочи. Промышленно выпускается ассортимент мыла с содержанием 78–80 % жирных кислот. Для придания приятного запаха и цвета в мыло вводят отдушки (смесь натуральных и синтетических душистых веществ) и красители. С целью сохранения запаха и предотвращения от прогоркания при хранении в течение длительного времени в мыло добавляют антиоксидант — антол.

При растворении мыла в воде во время мытья часть щёлочи, связанная с жирными кислотами, освобождается и свободной щёлочью обезжиривающе действует на кожу, вызывая её сухость, а иногда и раздражение. Поэтому для уменьшения вредного действия щёлочи в мыло добавляют смягчающие вещества — ланолин, высокомолекулярные спирты, кашалотовый жир, спермацет и другие примеси. К таким относится мыло, в состав которого введена хвойная хлорофилло-каротиновая паста. Кроме того, выпускается мыло, обладающее дезинфицирующим и лечебным свойствами. Так, сульсеновое мыло содержит сульсен, гексахлорофеновое — гексахлорофен, серное — серу, дегтярное — берёзовый дёготь, борно-тимоловое — борную кислоту и тимол и т. д.

Шампуни изготавливают на основе поверхностно-активных (моющих) веществ. В состав шампуней входят калийное и триэтаноламиновое мыло (приготовленное из высококачественного жирового сырья), спирт, вода,

касторовое масло и различные активные вещества, в том числе витамины, экстракты лекарственных трав, аминокислоты и др. Благодаря введению в шампуни новых видов сырья — алкилсульфатов, адипиновой кислоты и др. — некоторые шампуни могут быть использованы для мытья головы водой с любой жёсткостью, в том числе морской водой. Промышленность выпускает шампуни для любых типов волос: для сухих, нормальных, жирных, окрашенных. Также выпускают специальные шампуни для маленьких детей, содержащие экстракт ромашки, комплекс аминокислот, гексахлорофен.

Основные выводы

1. Моющие средства (детергенты) — вещества, усиливающие моющее действие воды.
2. В моющих средствах для стирки белья, помимо собственно детергента, используют также отбеливатели, осветлители и абразивы.
3. Синтетические детергенты — это синтетические поверхностно-активные вещества с особо высокой моющей способностью.

Ключевые понятия. Моющие средства • Синтетические детергенты • Катионоактивные и анионоактивные детергенты

Вопросы и задания

- ◆ 1. Объясните механизм моющего действия мыла и синтетических моющих средств. Ответ проиллюстрируйте схемой.
- ◆ 2. Какие моющие средства вы используете дома? Выпишите названия нескольких средств и изучите их состав на этикетках. Какие вещества входят в состав перечисленных вами моющих средств?
- ◆ 3. Зачем в состав мыла и шампуней вводят ЭДТА — этилендиаминтетрауксусную кислоту?

§ 42. Биологически активные соединения

Химические элементы, простые и сложные вещества, образованные атомами этих элементов, окружают нас повсюду. Да и сами мы «храним» в себе значительное количество элементов периодической системы.

В организме человека — 60 % воды, 34 % органических веществ (молекулы которых содержат углерод, водород, азот, кислород, фосфор, серу) и 6 % неорганических соединений, включающих 22 элемента (кальций, фосфор, кислород, натрий, калий, магний, серу, бор, хлор, ванадий, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, молибден, хром, кремний, иод, фтор, селен). При весе 70 кг человек содержит (в граммах): кальция — 1700; калия — 250; натрия — 70; магния — 42; железа — 5; цинка — 3. Основное количество кальция и фосфора входит в состав костей. Огромное значение для нервной

и умственной деятельности человека имеют органические производные фосфора, содержащиеся в ядрах клеток мозга и нервной ткани. Известный отечественный геохимик А.Е. Ферсман называл фосфор «элементом мысли».

В крови взрослого человека около 5 г железа. Значительно меньше его в печени, селезёнке и костном мозге. Красный пигмент крови — гемоглобин — состоит из железосодержащего органического соединения и белка глобина. А вот в крови кальмаров, улиток, пауков растворён дыхательный пигмент — гемоцианин, где роль железа выполняет медь. И кровь у них (а точнее, гемолимфа) окрашена в голубой цвет. В наш организм железо поступает только с пищей: мясо, рыба, творог. Недостаток железа вызывает *анемию* (раньше это заболевание называли «бледная немочь»), слабость, головокружение, плохой аппетит. В аптеках имеются специальные препараты, содержащие железо. Вот некоторые из них: *железо восстановленное* — таблетки или капсулы, таблетки *гемостимулина*, драже «*Ферро-плекс*», сироп алоэ с железом.

Специальные исследования показали, что жизненно необходимым элементом для человека является *йод*. Его содержание в организме достигает 20–25 мг. Примерно половина этого количества сосредоточена в мышцах. Йодосодержащие препараты обладают антисептическим действием, используются при лечении щитовидной железы.

С пищей и водой человек получает так необходимый для его организма *фтор*. У человека фтор содержится фактически во всех органах и тканях, но больше всего его в волосах, ногтях, костях и зубах. А элемент хлор «размещается» в основном в желудочном соке в виде соляной кислоты. Соляная кислота — сильный бактерицид. В организме взрослого человека содержится 200 г хлорида натрия, из которых около 45 г растворено в крови.

Многие неорганические и органические соединения могут проявлять биологическую активность.

Рассмотрим конкретные примеры.

Биогенные металлы (биометаллы)



Издавна народная медицина рекомендовала для лечения разных болезней, главным образом воспалительного типа, богатые медью вещества — моллюски, орехи, винный уксус, медьсодержащие материалы. Недостаток меди в организме приводит к анемии, избыток вызывает заболевания печени. Содержание меди в тканях человека составляет 0,2 г на 70 кг массы. Как правило, в женском организме меди больше, чем в мужском. В детском организме меди содержится в три раза больше, чем во взрослом, что определяется большей интенсивностью процессов метаболизма в детском организме. В мозге (370 мкг/мл) и сердце (350 мкг/мл) меди больше, чем во всех остальных тканях, за исключением печени (680 мкг/мл). При острых заболеваниях из печени в кровь поступает в два-три раза больше ионов меди, чем при нормальном состоянии.

Вследствие сродства меди координирующим лигандам свободные ионы её практически отсутствуют даже в наиболее богатых медью тканях и жидкостях (концентрация в плазме крови составляет 10^{-11} – 10^{-18} моль/л).

Подавляющее большинство $3d$ -элементов относится к *биометаллам*. На металлы приходится всего 3% массы тела человека, тем не менее они играют важную роль в процессах живого организма. В плазме крови концентрация свободных ионов некоторых металлов крайне низкая (10^{-4} – $10^{-9}\%$), поскольку в организме они находятся преимущественно в виде координационных соединений. В такой форме металлы входят в состав большого количества ферментов (марганец – в 12; железо – в 70; медь – в 3; цинк – более чем в 100 ферментов и т. д.). В настоящее время известно более 200 металлоферментов, активные центры которых состоят из атомов d -переходных металлов.

Так, ионы Zn^{2+} регулируют деятельность ферментов. Их дефицит выражается в нарушении кожных покровов и задержке роста, а избыток вызывает острые кишечные нарушения, токсическое действие на кровь и сердце.

Железодефицитные состояния вызывают анемию, а потребление воды с высоким содержанием ионов железа приводит к *ферриозу*, сопровождающемуся язвой желудка и желчекаменной болезнью.

Особый интерес представляет алюминий – наиболее распространённый в природе металл. Описаны серьёзные проявления токсичности ионов алюминия: нарушение памяти, речи и ориентации (симптомы болезни Альцгеймера).

Ионы Cu^{2+} стимулируют кроветворную функцию. Их недостаточное количество приводит к деструкции кровеносных сосудов, возникновению опухолей, а избыток – к заболеваниям почек. Преимущественной формой существования меди в организме являются её комплексные соединения с аминокислотами и белками.

Металлосодержащие белки выполняют важные каталитические и структурные функции в клетке. Комплексы металлов с органическими лигандами широко используют в медицине как лекарственные препараты, например в качестве противораковых средств. К настоящему времени установлена роль микроэлементов (металлов) в жизнедеятельности человека: противораковая активность – у комплексов платины; противовоспалительная – у комплексов меди и золота; противоанемичная – у комплексов железа и цинка. Для диагностики и лечения целого ряда заболеваний необходимо проводить определение ионов металлов в различных физиологических растворах (плазма крови, слюна, моча и др.). Понимание роли координационных соединений в биосистемах может послужить ключом к созданию новых классов эффективных лекарственных средств. Взаимодействие ионов металлов с лекарствами-лигандами приводит к различным результатам: снижению концентрации активных форм токсичного металла (детоксикации); созданию удобных форм транспорта лекарства; активации молекулы лекарства в комплексе.

Многие лекарства представляют собой потенциальные лиганды: они характеризуются определённой молекулярной массой и наличием соответственно расположенных донорных атомов или групп (кислорода, азота, серы). Эти группировки можно обнаружить в таких лекарственных средствах, как салициловая кислота, аспирин, аскорбиновая кислота.

Биологически активные органические соединения

Стероидные гормоны. Кора надпочечников млекопитающих и человека вырабатывает большое количество стероидных гормонов, которые называются *кортикостероидами*. Они необходимы для жизни человека и животных. Последние погибают уже через несколько дней после удаления надпочечников. Острая недостаточность надпочечников сопровождается сгущением крови, понижением артериального давления, желудочно-кишечными расстройствами, наблюдаются потеря ионов Na^+ и задержка ионов K^+ , гипогликемия и т. д.

Биогенные амины и аминокислоты. Биогенные амины играют важную роль в контроле углеводной и жировой области, регуляции деятельности сердечно-сосудистой системы, свёртывании крови. Они являются *нейромедиаторами**.

Нейромедиаторы участвуют в обменных и энергетических процессах, осуществляя передачу импульсов возбуждения и торможения нервной системы (табл. 47). При расстройствах функций мозга, нервных, психических заболеваниях наблюдается увеличение их содержания в различных биологических объектах: спинномозговой и амниотической жидкостях, плазме, лимфе, моче, структурах мозга.

Таблица 47. Наиболее важные нейромедиаторы и их биологические функции

Нейромедиатор	Биологическая функция
1	2
γ-аминомасляная кислота (ГАМК)	Антитревожная, тормозная функция в мозге, процессы сна (бессонница, эпилепсия, алкоголизм)
Глутаминовая кислота	Отвечает за память, обработку информации в коре мозга, контроль двигательной активности (эпилепсия (сверхвысокая активность) и шизофрения (снижение активности))
Аспарагиновая кислота	

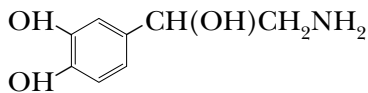
* *Нейромедиаторы* (от лат. *mediator* — «посредник») — вещества, участвующие в передаче нервных импульсов.

1	2
5-гидроксииндолилуксусная кислота	Невроз навязчивых состояний
Серотонин	В основном антитревожная, тормозная функция в мозге
Норадреналин	Обеспечивает связь между дыханием и кровообращением и состоянием нервной системы; механизмы стресса
Адреналин *	
Дофамин	Диагностический маркер** шизофрении, болезни Паркинсона
5-гидрокситриптофан	В организме преобразуется в серотонин; антидепрессантное, успокоительное действие

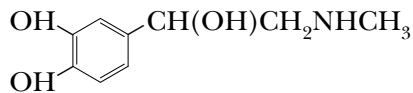
* Адреналин (от лат. *ad* – «при» и *renalis* – «почечный») – гормон мозгового вещества надпочечников.

** Диагностический маркер – вещество, повышенная концентрация которого в крови человека указывает на наличие заболевания.

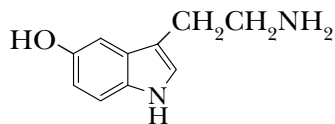
Приводим структурные формулы некоторых нейромедиаторов:



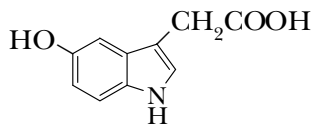
норадреналин



адреналин



серотонин



5-гидроксииндолилуксусная кислота

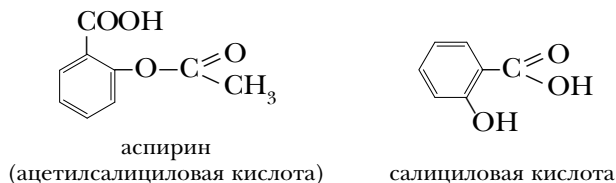
Изменение содержания нейромедиаторов в плазме и сыворотке крови, моче, спинномозговой жидкости при различных нарушениях работы центральной нервной системы является важным диагностическим критерием.

Лекарства

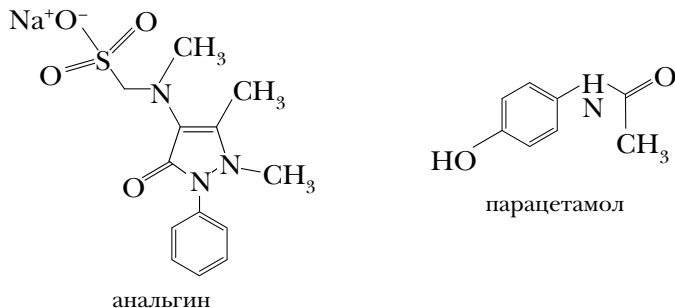
Противовоспалительные лекарственные препараты представляют собой обширную и разнообразную по химическому строению группу лекар-

ственных средств, широко применяющихся в клинической практике. Её изучение началось в первой половине XIX в.

Аспирин и салициловая кислота. В 1827 г. из коры ивы, жаропонижающее действие которой было известно с давних пор, был выделен гликозид *салицин*. Позднее из него была получена *салициловая кислота*, а затем (1860 г.) осуществлён её синтез. Синтез *аспирина*, или ацетилсалициловой кислоты, впервые был выполнен немецким химиком Ш. Герхардом в 1853 г. в Страсбурге ацелированием салициловой кислоты уксусным ангидридом. Ацетилсалициловая кислота мало растворима в воде и хорошо в спирте, эфире, хлороформе, сероуглероде. Она является жаропонижающим и противовоспалительным средством, которое эффективно при лечении ревматизма, улучшает кровоток в сосудах. Сама салициловая кислота также принадлежит к числу противолихорадочных средств.

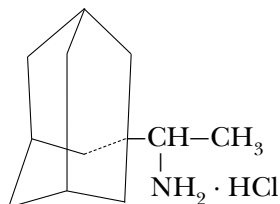


Анальгин и парацетамол. Оба эти соединения относятся к эффективным жаропонижающим средствам:



Анальгин был синтезирован в 1921 г. Благодаря активному противовоспалительному действию он сразу стал широко доступным препаратом; в СССР его выпуск был налажен в 1938 г., однако к 1970 г. выявлены и некоторые серьёзные побочные эффекты этого препарата.

С момента открытия вирусов гриппа в 1933 г. детально изучались строение и репродукция этих вирусов, закономерности их изменчивости, особенности патогенеза и др. В 1979 г. был получен новый противогриппозный препарат *ремантадин*. Приведём схему его строения:



Противовирусный препарат ремантадин блокирует особые ионные каналы вирусного белка, тем самым нарушая его способность проникать в клетки. При этом ингибируется и важнейшая стадия репликации вирусов.

Из лекарств стероидной природы практическое применение нашли синтетические препараты: *кортизон*, *гидрокортизон* и *дезоксикортикостерон*.

Витамины

Витамины (от лат. *vita* — «жизнь») — необходимые для жизнедеятельности низкомолекулярные органические соединения, синтез которых в организме данного вида отсутствует или ограничен (за исключением витамина D, который может синтезироваться в коже человека).

Нарушения регуляции процессов обмена веществ и развитие различных заболеваний часто связаны с недостаточным поступлением витаминов в организм (*гиповитаминозы*), полным отсутствием их в потребляемой пище, нарушениями их транспорта или изменениями синтеза коферментов с участием витаминов. В результате развиваются *авитаминозы* — болезни, возникающие при полном отсутствии в пище или нарушении усвоения какого-либо витамина. Известны также патологические состояния, связанные с поступлением чрезмерно больших количеств витаминов в организм (*гипервитаминозы*).

Биологические функции витаминов разнообразны: витамин А необходим для нормального роста и вместе с витамином С способствует формированию и поддержанию структуры костей, кожи, а также участвует в синтезе зрительного пигмента. Витамин В₁ нормализует деятельность сердца; В₂ ускоряет процессы регенерации тканей; В₆ и В₁₂ способствуют нормализации работы нервной системы. Витамин Е обеспечивает нормальное функционирование эритроцитов, предотвращает повреждение клеточных мембран; В₃ принимает участие в окислительно-восстановительных процессах. Витамин D₃ регулирует обмен фосфора и кальция в организме, способствует всасыванию этих веществ в кишечнике и своевременному накоплению их в костной ткани.

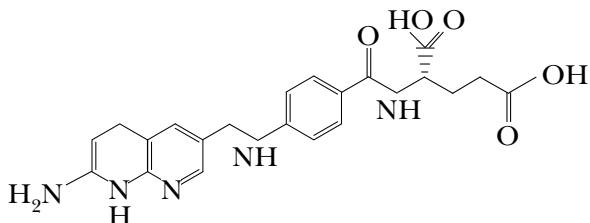
По физико-химическим свойствам витамины делятся на две группы: *водорастворимые* (витамины групп В и С) и *жирорастворимые* (витамины А, Е, D, К).

К витаминам группы D относятся соединения стероидной природы, эргокальциферол (D₂) и холекальциферол (D₃), молекулы которых различаются одной двойной связью в боковой цепи.

Все жирорастворимые витамины хорошо растворяются в неполярных органических растворителях (гексане, эфире), хуже — в спиртах (метаноле, этаноле) и не растворяются в воде.

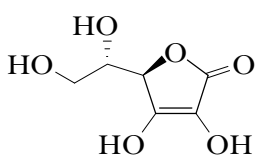
Сложные эфиры витамина А более устойчивы к нагреванию и хранению, чем сам ретинол, и поэтому используются в качестве добавок в фармацевтической и пищевой промышленности.

Витамин D устойчив лишь в отсутствие воды, света и при низких температурах. К витамину B₉ относят *фолиевую кислоту* и группу её производных (фолатов).

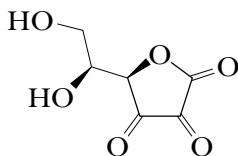


фолиевая кислота

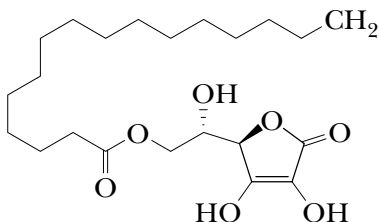
К витамину С относят соединения, обладающие биологической активностью *L*-аскорбиновой кислоты (аскорбил пальмитат, дегидроаскорбиновая кислота).



аскорбиновая
кислота



дегидроаскорбиновая
кислота



аскорбил пальмитат

Известно, что витамин С играет огромную роль в организме человека: это и транспорт электронов, и участие в обмене веществ, и влияние на активность многих ферментов и т. д. Недостаток аскорбиновой кислоты вызывает апатию, снижение сопротивляемости организма к инфекциям, быструю утомляемость и даже появление такого тяжёлого заболевания, как цинга. Из-

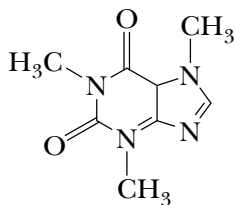
быточные дозы витамина С могут привести к снижению усвояемости организмом витамина В₁₂; в ряде случаев может развиваться гемолиз (разрушение красных кровяных клеток).

В организме человека, обезьян, морских свинок, индийской плотоядной летучей мыши и некоторых птиц витамин С не синтезируется. В пищевом рационе человека аскорбиновая кислота должна присутствовать постоянно, так как она быстро расходуется, а её избыток уже через четыре часа полностью выводится из организма.

Источником витамина С служит растительная пища. Особенно богаты им перец и чёрная смородина, далее идут укроп, петрушка, капуста, щавель, цитрусовые, земляника, шиповник. Наиболее оптимальной для здорового человека вне стрессовой ситуации является доза 100–200 мг в сутки.

Кофеин

Кофеин является биологически активным соединением, содержащимся в листьях чая, семенах кофе, орехах кола. Структурная формула кофеина:



кофеин

Кофеин широко используется в качестве пищевых добавок, входит в состав лекарственных препаратов благодаря физиологическому действию, которое оказывает на организм человека: стимулирует работу центральной нервной системы, способствует сужению сосудов, ускоряет различные процессы метаболизма, обладает мочегонным эффектом. Передозировка кофеина ведёт к появлению нервозности, раздражения, бессонницы, расстройству пищеварения и т. д.

Основные выводы

1. Подавляющее большинство *3d*-элементов относятся к биометаллам.
2. В плазме крови концентрация свободных ионов некоторых металлов крайне низкая, поскольку в организме они находятся преимущественно в виде комплексных соединений.
3. Комплексные соединения металлов с органическими лигандами широко используются в медицине как лекарственные препараты. Понимание их роли в биосистемах может послужить ключом к созданию новых классов эффективных лекарственных средств.

4. Нарушение регуляции процессов обмена веществ и развитие различных заболеваний часто связаны с недостаточным поступлением витаминов в организм.
5. Витамин С участвует в обмене веществ, влияет на активность многих ферментов и т. д. Его недостаток вызывает снижение иммунитета, апатию, а избыток может привести к гемолизу — разрушению кровяных клеток.

Ключевые понятия. Биологическая активность • Стероиды • Нейромедиаторы
• Лекарства и витамины • Авитаминоз • Гипервитаминоз

Вопросы и задания

- ◇ 1. Какие химические элементы обнаружены в организме человека и где они локализованы?
- ◇ 2. Какие функции в организме выполняют ионы меди, цинка, железа? К чему приводит избыток или дефицит этих ионов в организме?
- ❖ 3. Приведите примеры важнейших нейромедиаторов. Каковы их функции? Предположите, какие химические свойства характерны для нейромедиаторов, формулы которых приведены в тексте.
- ❖ 4. В какие химические реакции может вступать салициловая кислота?
- ❖ 5. На какие группы по физико-химическим свойствам можно подразделить витамины? Приведите примеры витаминов разных групп.
- ❖ 6. Каковы биологические функции водо- и жирорастворимых витаминов?
- ❖ 7. Какие продукты являются источником витамина С?
- 8. Подготовьте сообщения для межпредметного семинара на темы: «Роль витамина С в организме человека», «Влияние тяжёлых металлов на здоровье человека», «Аскорбиновая кислота — необходимый компонент пищевых продуктов».
- 9. Подготовьте реферат на тему «Утилизация бытовых отходов — важнейшая экологическая проблема».
- 10. Примите участие в творческом семинаре «Эрудицион», подготовившись к обсуждению следующих тем: «Живописная химия или химия живописи», «Вещества и материалы в руках художника».

§ 43. Правила работы в химической лаборатории

Химия — одна из фундаментальных экспериментальных наук. Важнейшим источником химических знаний является опыт. Освоение химии на современном уровне требует соответствующего оборудования и методики постановки экспериментов (рис. 70).

Работа в школьной химической лаборатории сопряжена с определёнными опасностями, которые можно избежать, строго соблюдая некоторые *правила*. Беспорядочность и небрежность при выполнении опытов с химическими реактивами могут привести к травмам.

Прежде всего, напомним, что в кабинете химии следует проводить только те эксперименты, которые предусмотрены учебными программами. Количества и концентрации веществ, которые указаны в руководстве по проведению эксперимента, должны строго соблюдаться.

Приведём основные правила, которые необходимо выполнять при проведении лабораторных и практических работ, до начала работы, во время неё и после окончания.



Рис. 70. Современная химическая лаборатория

Правила техники безопасности

До начала работы требуется:

1. Ознакомиться с порядком проведения опыта и мерами безопасности при работе.
2. Проверить наличие и надёжность посуды, приборов и других предметов, необходимых для выполнения опытов.
3. Освободить рабочее место от всех ненужных для данной работы предметов и материалов.

Во время работы следует:

1. Соблюдать порядок и чистоту на рабочем месте.
2. К выполнению задания приступать только после разрешения преподавателя.

3. Вещества для опыта брать строго в количествах, предусмотренных методикой проведения опыта.
4. Перед тем как взять реактив, необходимый для опыта, надо внимательно прочитать этикетку на банке.
5. Брать химические реактивы только специальными ложечками, совочками и шпателями.
6. Не ссыпать просыпанный и не сливать пролитый реактив обратно в тару к его основному количеству.
7. Не пробовать химические реактивы на вкус, так как любой из них в той или иной степени ядовит.
8. Все работы, связанные с выделением ядовитых паров и газов, проводить при исправно действующей вентиляции.
9. При определении веществ на запах не наклоняться над сосудом и не вдыхать пары или выделяющийся газ.
10. При нагревании жидкостей держать сосуд (колбу, пробирку) отверстием от себя и не направлять его на соседей.
11. Не заглядывать в сосуд сверху (даже в пробирку), так как в случае возможного выброса жидкости можно получить травму.
12. Сосуд с горячей жидкостью не закрывать плотно пробкой до тех пор, пока он не остынет.
13. Нагревая жидкости, не оставлять их без присмотра.
14. При разбавлении концентрированных кислот водой осторожно вливайте кислоту в воду, а не наоборот.
15. При всех операциях с концентрированными кислотами и щелочами обязательно применять резиновые перчатки и защитные очки.
16. Не выливать в раковины остатки кислот, щелочей или других реактивов, а также растворов, полученных в результате опыта, сливать их в склянки, предназначенные для этой цели.
17. Работы, связанные с выделением ядовитых газообразных веществ, следует проводить только в вытяжном шкафу. При этом следует правильно пользоваться вытяжным шкафом:
 - а) створки вытяжного шкафа во время работы держать максимально закрытыми (опущенными), с небольшим зазором для тяги;
 - б) открывать створки только на время обслуживания установленных в шкафу приборов или при другой необходимости на высоту, удобную для работы, но не более половины высоты оконного проёма;
 - в) поднятые створки во время работы в вытяжном шкафу закреплять с помощью имеющихся для этой цели приспособлений.
18. Нагревание растворов в пробирке над пламенем спиртовки или газовой горелки проводить следующим образом: слегка нагрев пробирку над пламенем горелки, дальнейшее нагревание вести над

верхней частью пламени, не касаясь дном пробирки фитиля спиртовки или конца газовой горелки, чтобы пробирка не треснула.

19. При обнаружении неисправностей в состоянии используемых приборов, установок, трещин в посуде немедленно прекратить работу и поставить в известность преподавателя.

По окончании работы необходимо:

1. Привести в порядок рабочее место, разобрать приборы, убрать посуду и реактивы на место.
2. Тщательно вымыть руки.

В химической лаборатории запрещено принимать пищу!

Правила работы с кислотами и щелочами

В лабораториях и в быту часто приходится использовать **едкие кислоты и щёлочи**: концентрированные серная и азотная кислоты, сухой гидроксид натрия, а также их растворы; щелочные и кислотные буферные растворы, растворы аммиака, соляной кислоты и др.

Повышенную опасность представляют концентрированные серная и азотная кислоты, растворы гидроксида натрия и калия, обладающие сильным разъедающим действием при попадании на слизистые оболочки, кожные покровы, одежду, обувь, оборудование и т. п. При их попадании на кожу следует быстро промокнуть раствор любым тампоном (вата, тряпка и т. п.) и место попадания обильно промыть под струёй воды и вымыть с мылом.

Особенно опасны кислоты и растворы щелочей при их попадании в глаза. Необходимо немедленно обильно промыть глаза под несильной струёй воды, 2%-м водным раствором пищевой соды (гидрокарбонатом натрия NaHCO_3) (при попадании кислот) или 3%-м водным раствором борной кислоты (при попадании растворов щелочей) и срочно обратиться к врачу.

Следует иметь в виду, что концентрированные серная и азотная кислоты обладают сильными окислительными свойствами. Они могут вызвать возгорание органических материалов (древесины, ветоши и др.).

При разбавлении водой концентрированных кислот выделяется большое количество тепла, поэтому **разбавление необходимо выполнять осторожно и постепенно, приливая кислоту к воде малыми порциями при непрерывном перемешивании**. Выделяющееся тепло можно отводить путём охлаждения раствора, например в холодной водяной бане (иначе раствор может вскипать и разбрызгиваться). Разбавление кислоты следует проводить в подходящей термостойкой и химически стойкой посуде (например, фарфоровом стакане, колбе из термостойкого стекла).

Аналогичные правила следует соблюдать при растворении твёрдого гидроксида натрия или калия. Его постепенно добавляют в воду при непрерывном перемешивании и охлаждении.

Разбавление концентрированных кислот и растворение гидроксида натрия, а также работа с их растворами должны выполняться на поддонах с использованием средств индивидуальной защиты (очков, резиновых фартука и нарукавников).

Ключевые понятия. Правила работы в химической лаборатории и техника безопасности • Правила работы с кислотами и щелочами

Вопросы и задания

- ◆ 1. Почему при разбавлении концентрированной кислоты не воду добавляют к кислоте, а наоборот, кислоту небольшими порциями добавляют к воде?
- ❖ 2. Приведите примеры, когда несоблюдение правил техники безопасности может привести к травме или несчастному случаю.
- ❖ 3. Одному учащемуся дали задание экспериментально осуществить цепочку превращений веществ: $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$. Исходное вещество — порошок карбоната гидроксомеди(II). Опишите, как экспериментально осуществить такую цепочку превращений. Какие правила техники безопасности надо соблюдать, осуществляя их?
- ❖ 4. Предложите прибор или установку для получения водорода. Как собрать образующийся водород? Как проверить его на чистоту? Какие правила техники безопасности надо соблюдать при работе с водородом?
- ◆ 5. Предложите способы разделения смесей: а) речного песка и поваренной соли; б) растительного масла и воды.

§ 44. Методы разделения и очистки веществ

Методы разделения смесей

Для разделения смесей веществ используются такие методы, как *фильтрование*, *кристаллизация*, *перегонка* (*дистилляция*). Рассмотрим эти методы более подробно.

Фильтрование. В лабораторной практике часто приходится разделять твёрдые и жидкие компоненты смесей. Эту операцию осуществляют чаще всего путём *фильтрования* (от лат. *filtrum* — «войлок»). Сущность его состоит в том, что жидкость с находящимися в ней частицами твёрдого вещества пропускают через пористую перегородку — *фильтр* (рис. 71). Имеющиеся в последнем поры или отверстия настолько малы, что через них частицы твёрдого вещества не проходят, а жидкость проходит легко. При фильтровании на фильтре остаётся осадок, который уменьшает величину пор и сам играет роль дополнительного фильтра.

На рисунке 72 показано, как сложить бумажный фильтр. Для этого используется специальная фильтровальная бумага.

Готовые фильтры, расфасованные в виде кружков, различаются по плотности фильтровальной бумаги, что определяют по цвету упаковочной ленты, которой оклеивают упаковку фильтров. Приняты следующие обозначения:

- розовая лента – быстрофильтрующие фильтры (диаметр пор ~ 10 нм);
- белая лента – бумага средней проницаемости (диаметр пор ~ 3 нм);
- синяя лента – плотные фильтры (диаметр пор $\sim 1,5\text{--}2$ нм); предназначены для фильтрования мелкозернистых осадков;
- жёлтая лента – обезжиренные фильтры.

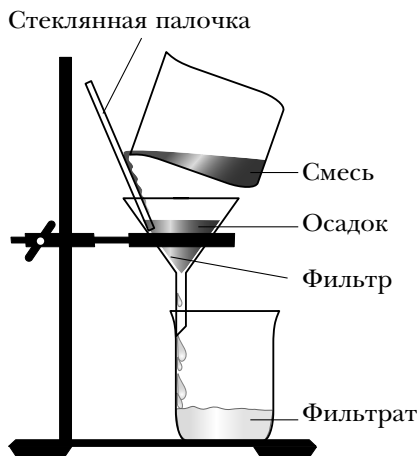


Рис. 71. Установка для фильтрования

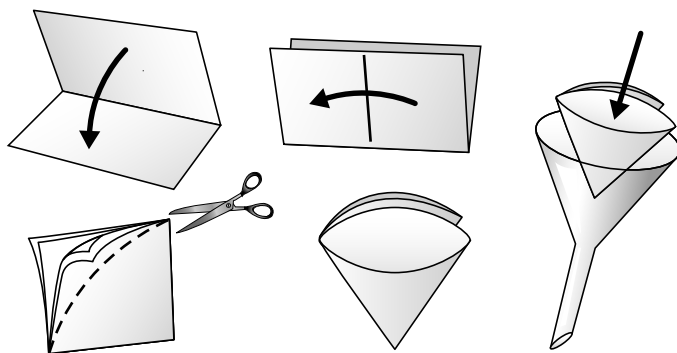


Рис. 72. Приготовление фильтра из фильтровальной бумаги

Существуют и другие способы фильтрования (фильтрование с использованием воронки Бюхнера, фильтра Шота и т. д.).

Перегонка (дистилляция). Для разделения веществ с различными температурами кипения используется *перегонка (дистилляция)*. В ходе перегонки жидкость нагревают до температуры кипения и пар её отводят по газоотводной трубке в другой сосуд. Охлаждаясь, пар конденсируется, а нелетучие примеси остаются в перегонной колбе. Прибор для перегонки показан на рисунке 73.

Жидкость помещают в *колбу Вюрца*. Горло колбы Вюрца закрывают пробкой, в которую вставлен *термометр*. Конец отводной трубки через плотно подогнанную пробку вставляют в *холодильник Либиха*, на другом конце которого укрепляют *аллонж*. Конец аллонжа опускают в *колбу-приёмник*.

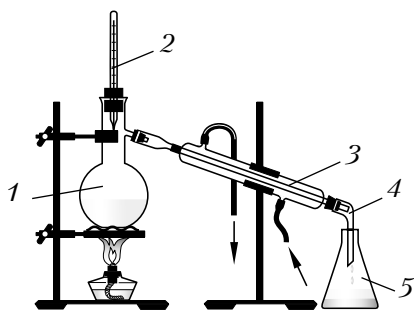


Рис. 73. Прибор для прямой перегонки жидкостей:
1 — колба Вюрца; 2 — термометр;
3 — холодильник Либиха;
4 — аллонж; 5 — колба-приёмник

Нижний конец «рубашки» *холодильника Либиха* подсоединяют с помощью резинового шланга к водопроводному крану, а шланг от верхнего отвода опускают в раковину для слива. «Рубашка» холодильника всегда должна быть заполнена водой.

Колбу Вюрца и *холодильник* закрепляют в штативах. Разделяемую смесь наливают в колбу через воронку с длинной трубкой, заполняя перегонную колбу на $\frac{2}{3}$ её объёма. Для равномерного кипения на дно колбы помещают несколько стеклянных капилляров, запаянных с одного конца, — «кипелок». Закрыв колбу, подают воду в холодильник и нагревают жид-

кость в колбе. Нагревание можно вести на газовой горелке, электрической плитке, водяной, песчаной или масляной бане — в зависимости от температуры кипения жидкости. Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости (спирт, эфир, ацетон и т. д.) ни в коем случае нельзя нагревать на открытом огне во избежание несчастного случая. Не следует выпаривать жидкость полностью: 10–15 % её первоначально взятого объёма должно оставаться в колбе. Новую порцию жидкости можно наливать лишь тогда, когда колба остынет.

Вещества, которые при нагревании разлагаются или претерпевают какие-либо другие изменения, перегоняют при уменьшенном давлении — под вакуумом. Умеренное разрежение достигается при использовании водоструйного насоса.

Методы очистки вещества

Важно не только разделять смеси веществ, но и проводить их очистку. Одним из методов очистки веществ является *перекристаллизация*.

Известно, что при охлаждении горячего насыщенного раствора из него выделяется (кристаллизуется) растворённое вещество. Чем ниже температура, до которой охлаждают раствор, тем большее количество кристаллов выпадет в осадок.

Жидкость, которую после этого можно отделить от осадка фильтрованием (маточный раствор), всё же останется при данной температуре насыщенным раствором, из которого можно дополнительно выделить некоторое количество растворённого вещества или при более сильном охлаждении, или путём упаривания, т. е. удаляя некоторую часть растворителя.

Если в растворе находится не одно, а несколько различных веществ, то они могут быть разделены. Возможность такого разделения объясняется

различной растворимостью веществ при разных температурах. При определённой температуре раствор будет насыщенным относительно одного и ненасыщенным относительно другого вещества. Если первое вещество при охлаждении выпадает в осадок, то второе ещё будет находиться в растворе. Это явление лежит в основе метода очистки кристаллических веществ путём кристаллизации.

Чтобы *перекристаллизовать* какое-либо вещество, его растворяют в подходящем растворителе, нагретом до кипения, стараясь получить концентрированный или даже насыщенный при данной температуре раствор. Если раствор содержит какие-либо механические примеси, их отфильтровывают. Для быстрого охлаждения раствора кристаллизатор (или другой приёмник) помещают в холодную воду, смесь снега с солью или лёд. Если при быстром охлаждении кристаллы всё же не образуются, это можно вызвать, потерев стеклянной палочкой изнутри о стенку сосуда или внеся незначительное количество этого вещества в охлаждённый раствор.

Выпавшее при кристаллизации вещество отделяют от маточного раствора методом фильтрования. Отфильтрованные кристаллы высыпают на фильтровальную бумагу, равномерно распределяют по ней, сверху закрывают другим листом фильтровальной бумаги и сушат на воздухе.

Ключевые понятия. Фильтрование • Перегонка • Перекристаллизация

Вопросы и задания

- ◆ 1. На чём основано разделение веществ методом перегонки при атмосферном давлении?
- ◆ 2. Предложите способы разделения смесей: а) карбоната натрия и карбоната кальция; б) этанола и бутанола-2; в) хлорида натрия и карбоната аммония.
- ◆ 3. Что такое холодильник Либиха? Как он устроен? Для чего он используется?
- ◆ 4. В каком случае перегонку ведут «под вакуумом»? Приведите примеры.

§ 45. Использование органических растворителей в лабораторном эксперименте

Растворители

Растворителями обычно называют индивидуальные химические соединения или смеси, способные растворять различные вещества, т. е. образовывать с ними однородные системы переменного состава, состоящие из двух или большего числа компонентов.

Вода является *полярным растворителем* и хорошо растворяет полярные вещества. А если потребуется приготовить раствор неполярного вещества? В таком случае следует выбирать неполярный растворитель, в молекулах которого преобладают ковалентные неполярные или слабополярные связи. Такими растворителями, как правило, являются *органические растворители*. Свойства некоторых из них приведены в таблице 48.

Таблица 48. Органические растворители

Растворитель	Формула	Плотность, г/см ³	Температура кипения, °С
Ацетон	CH_3COCH_3	0,79	56,2
Бензол	C_6H_6	0,89	80,1
<i>n</i> -Гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	0,65	68,7
Диэтиловый эфир	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	0,71	35,6
Метанол	CH_3OH	0,80	64,5
<i>n</i> -Пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{H}_3$	0,63	36,1
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	0,98	115,3
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0,87	110,6
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,81	78,4

Органические растворители широко применяются в производстве пластмасс, лаков и красок, синтетических волокон, смол, клеев, в полиграфии, резиновой промышленности, при экстракции растительных жиров, для химической чистки одежды; кроме того, их используют для очистки химических соединений перекристаллизацией, при хроматографическом разделении веществ, для создания определённой среды и т. д.

Можно классифицировать растворители в зависимости и от других характеристик: температуры кипения — низкокипящие растворители (например, этиловый спирт, метилацетат) и высококипящие растворители (например, толуол); относительной скорости испарения — быстроиспаряющиеся и медленноиспаряющиеся (в качестве эталона часто принимают скорость испарения бутилацетата); полярности — неполярные (углеводороды, сероуглерод) и полярные (например, вода, спирты, ацетон).

В качестве растворителей распространены и смеси различных индивидуальных веществ, например бензины, петролейный эфир, смеси спиртов

и эфиров. К числу растворителей часто относят также пластификаторы, служащие для улучшения механических и физических свойств каучуков, природных смол, полиамидов и многих других высокомолекулярных соединений.

Почти все органические растворители физиологически активны. Некоторые из них – ароматические углеводороды, хлоропроизводные, амины, кетоны – при значительных концентрациях могут вызывать отравления, другие – приводят к различным кожным заболеваниям (например, дерматитам). Для многих промышленных органических растворителей разработаны технические условия по обеспечению как противопожарной безопасности, так и личной защиты от их физиологически вредных воздействий.

Экстракция

Экстракция (от лат. *extraho* – «извлекаю») – это процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями.

Под экстракцией также понимают метод извлечения вещества из раствора или сухой смеси с помощью подходящего растворителя (экстрагента). Для извлечения из раствора применяются растворители, не смешивающиеся с этим раствором, но в которых вещество растворяется лучше, чем в первом растворителе. Одним из них обычно является вода, другим – органический растворитель.

Экстракция – сложный физико-химический процесс. Задача экстракции состоит в том, чтобы полно и селективно перевести компонент из одной фазы (например, водной) в органическую. Для этого необходимо подобрать условия образования подходящих соединений (например, комплексов металлов), в виде которых компонент может находиться в органической фазе.

Экстракция может быть однократной, многократной или непрерывной (*перколяция*). Так, заваривание чая, когда чайный лист в заварочном чайнике заливают кипятком, а затем настаивают, – пример перколяции.

Простейший способ экстракции из раствора – однократная или многократная промывка экстрагентом в *делительной воронке*. Делительная воронка (рис. 74) представляет собой сосуд с пробкой и краном для слива нижнего слоя жидкости.

Экстракция применяется в химической, нефтеперерабатывающей, пищевой, металлургической, фармацевтической и других отраслях, в аналитической химии и химическом синтезе.



Рис. 74.
Делительная
воронка

Ключевые понятия. Органические растворители • Экстракция

Вопросы и задания

- ◇ 1. Приведите примеры:
 - а) низкокипящих растворителей;
 - б) высококипящих растворителей;
 - в) полярных растворителей;
 - г) неполярных растворителей.
- ◇ 2. В каком из растворителей будет лучше растворяться хлорид калия: этанол, *n*-гексан, вода, ацетон? Почему? А в каком из перечисленных растворителей лучше всего будет растворяться растительное масло?
- ◇ 3. Что такое экстракция? На чём основан метод экстракции?
- ❖ 4. Предложите метод извлечения иода из водного раствора.

Практические работы

1. Очистка вещества от нерастворимых примесей

Цель работы: очистить вещество от нерастворимых примесей.

Оборудование и реактивы: коническая колба на 100 мл, химический стакан на 100 мл, стеклянная палочка, воронка, фильтр, весы, сушильный шкаф, образец растворимого вещества, загрязнённого нерастворимыми примесями (например, поваренная соль с примесями MnO_2).

Проведение опытов

1. На весах взвесьте 5 г исходного вещества и запишите точное значение взятой навески.
2. Навеску растворите в 50 мл дистиллированной воды.
3. Взвесьте приготовленный фильтр и фильтрованием отделите раствор от нерастворившихся примесей.
4. Осадок на фильтре промойте водой и воронку с фильтром поместите в сушильный шкаф, нагретый до 80–90 °С.
5. Высушенный фильтр с осадком взвесьте.
6. Рассчитайте массовую долю нерастворимых примесей в исходном образце вещества.

Составьте отчёт о работе, в котором укажите название опытов и свои наблюдения.

2. Очистка воды перегонкой

Цель работы: очистить воду от примесей методом перегонки.

Оборудование и реактивы: два лабораторных штатива, колба Вюрца на 150 мл, холодильник Либиха, коническая колба на 100 мл, аллонж, термометр, две чашки Петри, трубка резиновая, две пробки с отверстием, раствор перманганата калия KMnO_4 , серная кислота H_2SO_4 .

Проведение опытов

1. Соберите прибор для перегонки, как показано на рисунке 73 на с. 338.
2. Налейте в колбу Вюрца до половины водопроводной воды, добавьте 4 капли раствора перманганата калия KMnO_4 и 5 капель серной кислоты H_2SO_4 .
3. Колбу закройте пробкой с термометром (кончик термометра должен находиться немного ниже уровня отводной трубки колбы Вюрца).

- Отводную трубку соедините через пробку с холодильником. Резиновый шланг, находящийся в нижней части холодильника, присоедините к водопроводному крану и пустите не очень сильную струю воды. Другой шланг от холодильника Либиха опустите в раковину.
 - К выходному концу холодильника Либиха подсоедините аллонж и опустите в колбу-приёмник.
 - Нагрейте воду в колбе Вюрца над пламенем спиртовки до кипения.
 - Первую порцию дистиллята слейте, затем соберите примерно 10 мл дистиллята.
 - Поместите несколько капель полученной воды в чашку Петри и выпарите над спиртовкой. Прodelайте то же самое с водопроводной водой. Сравните результаты. Чистая вода не оставляет следов солей после выпаривания.
- Составьте отчёт о работе (см. практическую работу 1).*

3. Синтез твёрдого вещества, приготовление растворов на примере получения соли Мора

Цель работы: получить соль Мора.

Соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (гексагидрат сульфата железа(II)-аммония) — прозрачные, бледные голубовато-зелёные кристаллы, устойчивые на воздухе, при 100 °С теряют кристаллизационную воду. Соль Мора хорошо растворяется в воде, плохо растворима в этаноле.

Известно, что соли железа (II) легко окисляются. Соль Мора широко используется в аналитической химии как образец, содержащий ионы Fe^{2+} . Названа в честь профессора фармацевтики К.Ф. Мора (1806–1879), который предложил её использовать в количественном анализе для титрования в качестве стандартного восстановителя.

Оборудование и реактивы: химический стакан, мерная пробирка, гептагидрат сульфата железа(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, сульфат аммония, серная кислота (1М раствор), фарфоровая чашка, спиртовка или нагревательная плитка, кристаллик соли Мора (в качестве затравки).

Проведение опытов

- Растворите в 3 мл воды 4 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, добавьте 3 мл 1М раствора серной кислоты (для подавления гидролиза сульфата железа(II)).
- Рассчитайте массу сульфата аммония, необходимого для синтеза, исходя из уравнения реакции:



- Сульфат аммония растворите в небольшом количестве воды (2–3 мл).
- Оба раствора нагрейте до 60–70 °С и слейте в фарфоровую чашку.

5. После охлаждения поместите в раствор кристаллик соли Мора, закройте чашку и оставьте на несколько дней. Полученные кристаллы отделите от жидкой фазы и просушите между листами фильтровальной бумаги. *Составьте отчёт о работе*, в котором приведите название опытов, уравнения реакций, наблюдения и необходимые расчёты.

4. Получение газообразных неорганических веществ

Цель работы: получить газообразные вещества: а) кислород; б) углекислый газ; в) аммиак.

4.1. Получение кислорода из пероксида водорода

Оборудование и реактивы: колба Вюрца, капельная воронка, трубка резиновая, трубка стеклянная газоотводная, воронка полипропиленовая, шпатель-ложечка (широкий), цилиндр на 250 мл, чашка кристаллизационная, два лабораторных штатива, спиртовка, лучина, 5%-й раствор пероксида водорода H_2O_2 , оксид марганца (IV) MnO_2 .

Проведение опытов

1. Поместите в колбу Вюрца небольшое количество (примерно 1 г) оксида марганца (IV) и закрепите её в лапке штатива.
2. Вставьте в колбу пробку с капельной воронкой. В капельную воронку налейте раствор пероксида водорода.
3. Присоедините к отводу колбы Вюрца резиновую трубку со вставленной в неё стеклянной газоотводной трубкой.
4. В кристаллизатор налейте воду и опрокиньте в неё цилиндр, наполненный водой.
5. Откройте кран капельной воронки и добавляйте по каплям пероксид водорода в колбу.
6. Проверьте наличие выделяющегося кислорода у конца газоотводной трубки с помощью тлеющей лучины.
7. Подведите конец газоотводной трубки под опрокинутый цилиндр с водой.
8. Заполните цилиндр кислородом по способу вытеснения воды. Если выделение кислорода замедляется, то колбу с оксидом марганца можно подогреть над спиртовкой.
9. После того как цилиндр заполнится кислородом, погасите спиртовку, выньте цилиндр из воды, переверните и проверьте тлеющей лучиной наличие в нём кислорода.

Составьте отчёт о работе по плану: цель работы, оборудование и реактивы, уравнения соответствующих реакций, ход работы, наблюдения и выводы.

4.2. Получение углекислого газа и его взаимодействие с известковой водой

Оборудование и реактивы: аппарат Киппа (рис. 75), резиновая трубка, мрамор (в кусочках), соляная кислота (1:2), гидроксид кальция, дистиллированная вода, 2 стеклянных стакана на 500 мл, коническая колба на 250 мл, соляная кислота (1:1).

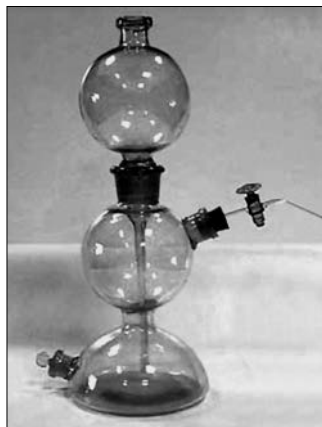


Рис. 75. Аппарат Киппа



Проведение опытов

1. Заправьте аппарат Киппа для получения углекислого газа*.
2. В среднюю часть аппарата Киппа заложите кусочки мрамора (так, чтобы они не проваливались в нижнюю часть сосуда), закройте нижнюю часть сосуда пробкой, а среднюю часть пробкой с трубкой, снабжённой краном. Кран должен быть открыт.
3. Вставьте верхнюю часть аппарата Киппа и заполните аппарат соляной кислотой так, чтобы она контактировала с мрамором. Начинается выделение газа.
4. Закройте кран для отвода газа. Кислота под давлением углекислого газа поднимется вверх, заполняя верхнюю воронку.
5. Приготовьте известковую воду. Для этого гидроксид кальция надо насыпать на дно колбы, заполнить её дистиллированной водой и перемешать.
6. Дайте отстояться этому раствору. Избыток гидроксида кальция осядет на дно колбы (для этого потребуется некоторое время, поэтому известковую воду надо готовить заранее).
7. Аккуратно слейте известковую воду в стакан, стараясь не взболтать смесь.
8. Другой стакан заполните дистиллированной водой и добавьте к ней несколько капель раствора лакмуса, чтобы раствор в стакане имел выраженную фиолетовую окраску.
9. Откройте кран в аппарате Киппа и пропустите углекислый газ в стакан с раствором лакмуса, затем в стакан с известковой водой.
10. Наблюдайте помутнение известковой воды, затем исчезновение осадка за счёт образования кислой соли $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.
Полученный раствор гидрокарбоната кальция можно потом использовать для демонстрации свойств жёсткой воды.
Составьте отчёт о работе (см. практическую работу 4.1).

* Углекислый газ можно также получить в приборе, изображённом на рисунке 76, б.

4.3. Получение аммиака

Оборудование и реактивы: кристаллизатор с водой, спиртовка, лабораторный штатив, две пробирки, пробка с отверстием, стеклянная изогнутая трубка, стеклянная палочка, хлорид аммония, гидроксид кальция, спиртовой раствор фенолфталеина.

Проведение опытов

1. Насыпьте в пробирку хлорид аммония (примерно $\frac{1}{4}$ пробирки), добавьте гидроксид кальция и перемешайте палочкой.
2. Соберите прибор, как показано на рисунке 76.

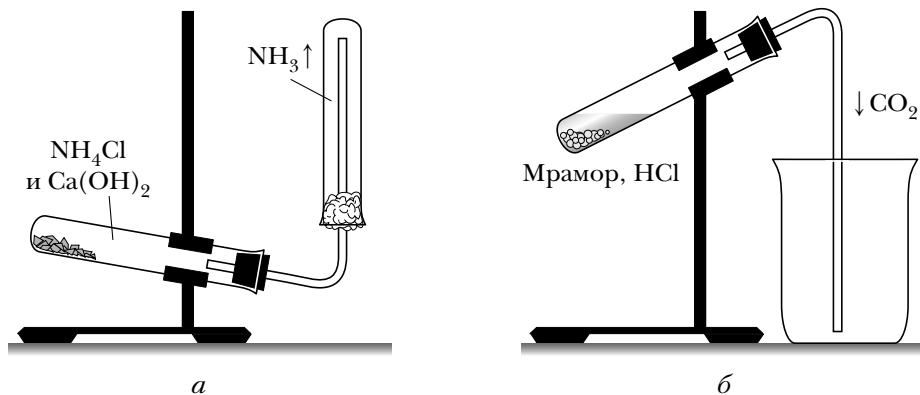


Рис. 76. Приборы для получения аммиака (а) и углекислого газа (б)

3. Наденьте на отводную трубку бумажный кружок и опустите на него вторую пробирку.
4. Нагревайте пробирку со смесью около 5 мин.
5. Пробирку с выделившимся аммиаком осторожно снимите с трубки и закройте пальцем. Держа пробирку отверстием вниз, погрузите её в кристаллизатор с водой и уберите палец. Слегка встряхните пробирку.
6. Закрыв отверстие пробирки под водой пальцем, переверните пробирку и отлейте немного раствора аммиака. Прибавьте в пробирку несколько капель раствора фенолфталеина.

Составьте отчёт о работе (см. практическую работу 4.1).

5. Решение экспериментальных задач с элементами качественного анализа

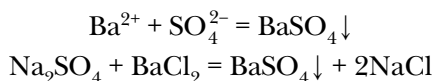
Цель работы: определить, какое из веществ находится в каждой из выданных склянок.

Оборудование и реактивы: набор пробирок в штативе, спиртовка и спички, держатель для пробирок; реактивы для анализа — нитрат серебра, нитрат бария, гидроксид натрия, соляная кислота, сульфат меди (II), раствор фенолфталеина; склянки с растворами для исследования веществ.

Образец решения задачи

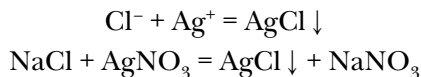
В четырёх склянках без этикеток находятся растворы: хлорида натрия, сульфата натрия, нитрата натрия и нитрата аммония. Предложите способ идентификации этих веществ.

1. Приготовим пробы и в каждую из проб добавим несколько капель раствора хлорида или нитрата бария, чтобы распознать сульфат натрия. В пробе, которая содержит сульфат натрия, выпадет белый кристаллический осадок сульфата бария:



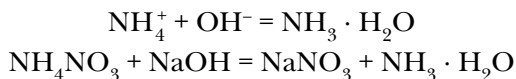
Сульфат натрия идентифицирован, помечаем склянку с данным раствором.

2. Приготовим пробы оставшихся ещё неидентифицированных трёх растворов. В каждую из проб добавим несколько капель раствора нитрата серебра. В пробе, содержащей хлорид натрия, наблюдаем выпадение белого творожистого осадка хлорида серебра:

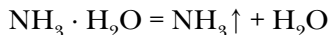


Раствор хлорида натрия идентифицирован.

3. Осталось два неидентифицированных раствора. Приготовим их пробы и в каждую из проб добавим немного раствора гидроксида натрия или калия. Определим, в какой из проб появляется характерный запах аммиака, — там находится раствор нитрата аммония:



При нагревании проб запах аммиака ощущается сильнее:



Выделение аммиака можно также обнаружить по изменению цвета влажной лакмусовой бумажки, которая окрашивается в синий цвет.

Раствор нитрата аммония идентифицирован. Оставшийся раствор — раствор нитрата натрия.

Ход решения задачи можно также представить в виде таблицы.

Определяемые вещества	Реагенты		
	BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	AgNO_3	NaOH
Na_2SO_4	$\text{BaSO}_4 \downarrow$ белый кристаллический осадок	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \downarrow$	—
NaCl	—	AgCl белый творожистый осадок	—
NH_4NO_3	—	—	$\text{NH}_3 \uparrow$ запах аммиака
NaNO_3	—	—	—

Важно не только подобрать реакции, с помощью которых можно обнаружить наличие тех или иных ионов, но и предложить последовательность их проведения. Так, например, в данной задаче сначала рациональнее определить сульфат натрия, а не хлорид натрия. Если начать с определения хлорида натрия, то при добавлении раствора нитрата серебра к пробам в осадок выпал бы как хлорид серебра, так и сульфат серебра Ag_2SO_4 — малорастворимое соединение.

Варианты заданий для обучающихся

В четырёх склянках без этикеток находятся растворы:

- а) NaCl , Na_2S , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 ;
- б) KNO_3 , KI , K_2SO_4 , K_2CO_3 ;
- в) NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , NaCl ;
- г) Na_3PO_4 , CH_3COONa , NaCl , NaI ;
- д) CuCl_2 , CuSO_4 , FeCl_3 , FeSO_4 .

Составьте отчёт о работе (см. практическую работу 4.1).

6. Кислотно-основное титрование

Количественные определения веществ, осуществляемые титрованием, объединяются под общим названием *титриметрический анализ*.

Титрование — это процесс постепенного добавления небольшими порциями стандартного (рабочего) раствора реагента к раствору определяемого компонента.

Стандартный, или рабочий, раствор — это раствор с точно известной концентрацией химически активного вещества (реагента). Стандартный раствор, который используется при проведении титрования, называется *титрантом*. Таким образом, титриметрический анализ основан на точном измерении в ходе титрования количества титранта, затраченного на реакцию с определяемым веществом в титруемом растворе. Титрование продолжают до тех пор, пока не будет достигнуто стехиометрическое соотношение между количеством определяемого вещества и количеством затраченного титранта, о чём свидетельствует чаще всего изменение окраски индикатора.

Цель работы: определить массу гидроксида натрия, содержащегося в выданной порции раствора, с помощью метода титрования.

Оборудование и реактивы: бюретка на 5 мл, пипетка на 10 мл (рис. 77), мерная колба на 100 мл с пробкой, коническая колба для титрования, раствор гидроксида натрия, соляная кислота 0,1М, индикатор — фенолфталеин.

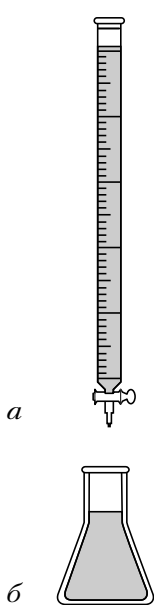


Рис. 77. Посуда для титрования:
а — бюретка;
б — коническая колба

Проведение опытов

1. Поместите в мерную колбу порцию раствора гидроксида натрия. Добавьте в колбу дистиллированной воды, доведя уровень жидкости в колбе до метки.
2. Отберите пипеткой из мерной колбы 10 мл раствора и поместите её в коническую колбу для титрования.
3. В коническую колбу для титрования добавьте 1–2 капли раствора фенолфталеина.
4. Промойте бюретку сначала дистиллированной водой, а затем соляной кислотой, которая будет использована для титрования.
5. Заполните бюретку соляной кислотой, доведя уровень кислоты до отметки «0».
6. Аккуратно по каплям добавляйте соляную кислоту из бюретки в коническую колбу с гидроксидом натрия, перемешивая раствор в колбе. Фиксируйте объём кислоты в бюретке каждый раз перед добавлением очередной капли кислоты.
7. Когда фенолфталеин обесцветится, замерьте объём титранта (раствора, израсходованного на титрование).
8. Повторите операции п. 2, 3, 5–7 несколько раз до получения 3–4 близких по значению результатов.
9. Проведите необходимые расчёты.

Пример расчёта. Предположим, для титрования вам была выдана соляная кислота с молярной концентрацией 0,1М. На титрование порции гидроксида натрия объёмом 10 мл было израсходовано: 3,25 мл (первое титро-

вание); 3,18 мл (второе титрование); 3,20 мл (третье титрование); 3,19 (четвёртое титрование). Результат первого титрования не учитываем, так как он расходится с результатами, полученными в ходе последующих опытов.

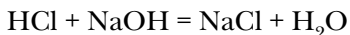
Вычисляем среднее арифметическое из результатов второго – четвёртого опытов:

$$(3,18 + 3,20 + 3,19) : 3 = 3,19 \text{ (мл)}$$

Рассчитаем количество вещества соляной кислоты, израсходованной на титрование 10,0 мл раствора гидроксида натрия:

$$n(\text{HCl}) = 3,19 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 3,19 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

По уравнению реакции:



на 1 моль HCl требуется 1 моль NaOH, следовательно:

$$n(\text{NaOH}) = 3,19 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Таким образом, в 10,0 мл титруемого раствора содержится $3,19 \cdot 10^{-4}$ моль NaOH.

В 100,0 мл раствора NaOH количество растворённого вещества в 10 раз больше, т. е. $3,19 \cdot 10^{-3}$ моль.

Рассчитаем массу NaOH:

$$m(\text{NaOH}) = 3,19 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 0,1276 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{NaOH}) = 0,1276 \text{ г}$.

7. Определение скорости химических реакций в гомогенных системах

Цель работы: изучить влияние различных факторов на скорость химической реакции.

Оборудование и реактивы: набор пробирок, две мерные пробирки, секундомер, стакан с водой, плитка, 0,2М раствор серной кислоты, 0,25М раствор тиосульфата натрия, индигокармин, 10%-й раствор пероксида водорода, 0,7М раствор хлорида железа (III).

7.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Проведение опытов

В три пробирки наливают по 2,5 мл 0,2М раствора серной кислоты. В три другие наливают: в первую – 7,5 мл 0,25М тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; во вторую – 5 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в 2,5 мл воды; в третью – 2,5 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в 5 мл воды. Последовательно сливают растворы серной кислоты и тиосульфата, во всех случаях приливая кислоту к тиосульфату натрия. Отмечают время, которое пройдёт от момента добавления кислоты до появления помутнения.

Составьте уравнение реакции и соответствующее выражение для скорости процесса через концентрации реагирующих веществ. Опытные данные занесите в таблицу.

Номер пробирки	Объём раствора, мл			Относительная концентрация (t) ($V_i/V_{\text{общ}}$)	Время появления помутнения (t), с	Относительная скорость реакции ($1/t$), с^{-1}
	H_2SO_4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O			

Результаты наблюдений представьте в виде графика, выражающего зависимость скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия.

7.2. Зависимость скорости реакции от температуры

Проведение опытов

В одну пробирку наливают 5 мл раствора тиосульфата натрия, а в другую — 5 мл серной кислоты. Обе пробирки помещают на 5–7 мин в стакан с водой комнатной температуры. Измеряют температуру воды и сливают содержимое пробирок. Отмечают время от начала реакции до появления помутнения.

Дважды опыт повторяют при других значениях температуры: нагревают растворы в пробирках на 10 и 20 °С выше комнатной температуры, выдерживают пробирки в стакане с водой, поддерживая в нём постоянную температуру, измеряют точное значение температуры, после чего сливают растворы.

Время появления помутнения заносят в таблицу.

Температура, °С	Время появления помутнения (t), с	Относительная скорость реакции ($1/t$), с^{-1}

По полученным данным постройте график зависимости скорости реакции от температуры и оцените значение температурного коэффициента скорости реакции.

7.3. Гомогенный катализ

Проведение опытов

В две пробирки наливают по несколько капель раствора индигокармина. В одну из пробирок наливают 2 капли двунормального раствора FeCl_3 , а затем

в обе пробирки — по 5 мл 10%-го раствора пероксида водорода. Отмечают, в какой пробирке быстрее произойдёт обесцвечивание индигокармина.

Составьте уравнение реакции разложения пероксида водорода. Объясните, какую роль пероксид водорода и хлорид железа (III) играют в реакции с индигокармином.

7.4. Автокатализ

Проведение опытов

В коническую колбу наливают 10 мл 0,5н раствора щавелевой кислоты, подкисляют серной кислотой (2 мл 0,3н раствора), а затем равными порциями по 1 мл добавляют разбавленный (розовый) раствор перманганата калия. Каждую следующую порцию добавляют после полного обесцвечивания предыдущей. Время обесцвечивания каждой порции перманганата калия отмечают по секундомеру. Всего следует добавить 5 мл раствора перманганата калия.

Составьте уравнение реакции.

Результаты опыта занесите в таблицу.

Объём раствора KMnO_4 , мл	Время обесцвечивания (t), с

Объясните наблюдаемое изменение скорости обесцвечивания перманганата калия. Сделайте выводы о характере влияния различных факторов на скорость гомогенных реакций.

8. Влияние различных факторов на химическое равновесие

Цель работы: изучить влияние различных факторов на смещение химического равновесия.

Оборудование и реактивы: набор пробирок, растворы 0,6М KSCN , 0,3М FeCl_3 , 2М CH_3COONa , 1М раствор H_2SO_4 , раствор K_2CrO_4 , раствор иода, раствор крахмала.

8.1. Получение комплексного соединения роданида железа.

Влияние изменения концентрации на смещение равновесия

Проведение опытов

Опыт 1. В стакан ёмкостью 100 мл наливают 20 мл воды, добавляя в него по одной капле насыщенных растворов хлорида железа (III) FeCl_3 и тиоцианата калия KSCN , и тщательно перемешивают. Раствор приобретает оранжево-красную окраску.

Составьте уравнение реакции и запишите выражение для константы химического равновесия.

Опыт 2. В четыре пробирки поместите по 5 мл полученного раствора. В первую пробирку добавьте 2–3 капли 0,3М раствора FeCl_3 , во вторую — 0,5–1 мл кристаллического хлорида калия, в третью — 2–3 капли 0,6М раствора KSCN , а четвёртую оставьте для сравнения. В каждой пробирке получившийся раствор перемешайте, сравните интенсивность окраски во всех пробирках.

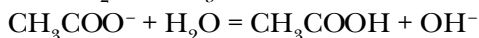
На основании закона действующих масс объясните наблюдаемое изменение интенсивности окраски.

8.2. Гидролиз ацетата натрия.

Влияние температуры на смещение равновесия

Проведение опытов

К 3–5 мл 2М раствора ацетата натрия CH_3COONa добавьте 2–3 капли раствора фенолфталеина и нагрейте. При этом наблюдайте появление окраски, которая возникает вследствие образования щёлочи в результате гидролиза соли слабой кислоты:



При охлаждении раствора окраска исчезает. Объясните это явление.

8.3. Гидролиз хлорида железа (III).

Влияние температуры на гидролиз

Проведение опытов

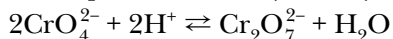
В две пробирки налейте 1–2 мл 0,3М раствора FeCl_3 , одну из них нагрейте и сравните окраску растворов в пробирках. Горячий раствор охладите и вновь сопоставьте интенсивность окраски растворов в двух пробирках.

Объясните, каким образом изменение температуры повлияло в данном случае на состояние химического равновесия. Напишите уравнения соответствующих реакций.

8.4. Влияние pH на смещение равновесия

Проведение опытов

В растворе, содержащем хромат-ионы, существует равновесие:



В химический стакан налейте 2–3 мл раствора дихромата калия. К нему по каплям добавьте 2М раствор гидроксида натрия и наблюдайте изменение окраски. Когда раствор станет жёлтым, также по каплям приливайте 1М раствор серной кислоты до изменения окраски. После этого снова добавьте раствор щёлочи.

Объясните наблюдаемые явления изменения окраски раствора при добавлении щёлочи и кислоты.

8.5. Влияние температуры на равновесие образования иодкрахмального комплекса

Проведение опытов

В две пробирки налейте по 4–5 мл раствора крахмала и добавьте по 3–4 капли 0,1N раствора иода в 0,5M растворе KI до появления синей окраски. Нагрейте одну из пробирок и отметьте изменение окраски. При охлаждении пробирки холодной водой синее окрашивание появляется вновь. Объясните происходящие явления.

Составьте отчёт о работе (см. практическую работу 4.1).

9. Свойства *d*-элементов и их соединений*

Цель работы: изучить свойства некоторых *d*-элементов и их соединений.

9.1. Соединения меди

Проведение опытов

Опыт 1. Получение гидроксида меди(II) и иллюстрация его основных свойств.

В пробирку налейте 1 мл раствора CuSO_4 и добавьте по каплям раствор NaOH или KOH до появления густого студенистого осадка. Полученный гидроксид меди(II) растворите в соляной кислоте, прибавляя её по каплям.

Опыт 2. Кислотные свойства гидроксида меди(II).

Получите гидроксид меди(II) (см. опыт 1). Подберите количества реагентов так, чтобы высота осадка составляла примерно 0,5–1 см по высоте пробирки. Добавьте в пробирку несколько гранул гидроксида калия.

Будьте осторожны, едкий раствор щёлочи может вызвать химический ожог!

Опыт 3. Качественная реакция на многоатомные спирты.

В пробирку налейте 1 мл раствора сульфата меди(II) и добавьте 2–3 мл раствора гидроксида натрия, щёлочь должна быть в избытке по отношению к сульфату меди(II). К полученному осадку гидроксида меди(II) добавьте 1–2 мл этиленгликоля или глицерина.

Опыт 4. Разложение гидроксида меди(II).

Получите гидроксид меди(II) (см. опыт 1) и нагрейте его в пламени спиртовки. Отметьте свои наблюдения.

Опыт 5. Качественная реакция с гидроксидом меди(II) на альдегиды.

Получите гидроксид меди(II) (см. опыт 1). Добавьте 1–2 мл раствора глюкозы. Отметьте наблюдаемые явления. Нагрейте полученную реакционную смесь на спиртовке. Что при этом происходит?

* При выполнении качественных реакций используйте Приложение 3.

Опыт 6. Получение и свойства аммиачного комплекса меди(II).

Получите гидроксид меди(II) (см. опыт 1) и добавьте к нему раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до полного растворения осадка. Образуется раствор гидроксида тетраамминмеди(II) – *реактив Швейцера* $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. К полученной реакционной смеси по каплям добавьте соляную кислоту.

Опыт 7. Получение основной соли меди(II) и аммиачного комплекса меди(II).

В пробирку налейте 1 мл раствора сульфата меди(II) и по каплям добавляйте водный раствор аммиака до полного растворения осадка. Отмечайте все изменения, которые происходят при этом.

Опыт 8. Биуретовая реакция (качественная реакция на белок).

В пробирку налейте 1 мл раствора белка, добавьте 2–3 мл раствора щёлочи и несколько капель разбавленного раствора CuSO_4 .

Опыт 9. Разложение малахита.

В сухую пробирку поместите примерно 1 г карбоната гидроксомеди(II). Нагрейте пробирку до полного разложения исходного вещества. Что вы наблюдаете? Запишите уравнение реакции.

Опыт 10. Восстановление меди из оксида.

Полученный оксид меди(II) (опыт 4) разделите на две порции. Одну порцию оставьте в нагретой пробирке. В неё аккуратно введите газоотводную трубку аппарата для получения водорода. Пропускайте ток водорода, нагревая оксид меди(II). Объясните результаты эксперимента.

Опыт 11. Основные свойства оксида меди(II).

К другой порции оксида меди(II) (см. опыт 4) добавьте 1 мл серной кислоты. Запишите уравнение реакции.

Опыт 12. Замещение меди алюминием.

В пробирку поместите ~ 0,5 г хлорида меди(II). Растворите в воде хлорид меди(II), добавляя её по каплям. Наблюдайте изменение цвета раствора по мере его разбавления. В полученный раствор опустите 1–2 гранулы алюминия. Как вы объясните наблюдаемые явления?

Опыт 13. Пассивация алюминия сульфатом меди(II) и его активация хлоридами.

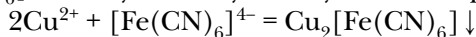
В пробирку налейте 1 мл раствора CuSO_4 . В раствор опустите 1–2 гранулы алюминия. Что происходит? К полученной смеси добавьте 1–2 мл раствора NaCl . Объясните наблюдаемые явления.

Опыт 14. Осаждение сульфида меди(II) и его отношение к сильным кислотам.

В пробирку налейте 0,5 мл раствора CuSO_4 и добавьте 2–3 капли раствора Na_2S . К полученному осадку добавьте 1–2 капли соляной кислоты.

Опыт 15. Реакция солей меди(II) с жёлтой кровяной солью.

В пробирку налейте 1 мл раствора CuSO_4 и добавьте несколько капель раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. К полученному осадку добавьте раствор аммиака.





Эта реакция является качественной на ион Cu^{2+} .

Составьте отчёт о работе, в котором укажите названия реакций, их признаки и напишите уравнения в ионной форме.

9.2. Соединения серебра

Проведение опытов

Опыт 1. Получение оксида серебра.

Налейте в пробирку 5 капель раствора нитрата серебра AgNO_3 . Добавьте 0,5 мл раствора NaOH или KOH . К полученной смеси добавьте по каплям водный раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до растворения осадка.

Опыт 2. Приготовление *реактива Толленса*.

Налейте в пробирку 0,5 мл раствора AgNO_3 . Добавляйте по каплям $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Сначала появляется осадок оксида серебра, затем он растворяется с образованием комплексного соединения. Растворите оксид серебра в минимальном количестве раствора аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который для этого потребуются. Запишите уравнение реакции.

Опыт 3. Реакция «серебряного зеркала».

В чистую специально подготовленную пробирку поместите *реактив Толленса*, полученный в опыте 2. Добавьте 0,5 мл раствора глюкозы. Поместите пробирку на водяную баню. Что вы наблюдаете?

Опыт 4. Осаждение хромата серебра.

Налейте в пробирку 5 капель раствора AgNO_3 . Добавьте несколько капель раствора K_2CrO_4 . Выпадает кирпично-красный осадок хромата серебра. Добавьте 1 мл раствора уксусной кислоты. Растворяется ли в ней осадок? Повторите опыт, получив хромат серебра, но вместо уксусной кислоты добавьте азотную кислоту. Что при этом происходит?

Ещё раз получите хромат серебра (опыт 3). К полученному осадку хромата серебра добавьте по каплям раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

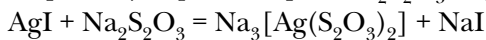
Опыт 5. Осаждение галогенидов серебра и испытание их свойств.

В четырёх пробирках приготовьте пробы по 0,5 мл растворов NaF , NaCl , KBr и KI . К каждой из проб добавьте по 5 капель раствора нитрата серебра. Определите цвет и характер осадков. К пробам, в которых содержатся осадки AgCl , AgBr и AgI , добавьте примерно по 0,5 мл раствора аммиака. Какой из осадков растворится? К пробе, где осадок растворился, добавляйте по каплям азотную кислоту. Что вы при этом наблюдаете?

Опыт 6. Осаждение тиосульфата серебра и его переход в комплексное соединение серебра.

В пробирку налейте 5 капель раствора нитрата серебра. Добавляйте по каплям раствор тиосульфата натрия. Что наблюдаете? Добавьте по каплям концентрированный раствор тиосульфата натрия. Какие изменения произошли?

Ещё раз получите иодид серебра (опыт 6). К полученному осадку по каплям добавляйте раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Происходит реакция:



Опыт 7. Осаждение фосфата серебра.

В пробирку налейте 0,5 мл раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 . К раствору добавьте 5 капель раствора нитрата серебра. Определите цвет и характер осадка.

Опыт 8. Осаждение сульфида серебра.

В пробирку налейте 0,5 мл раствора сульфида натрия Na_2S . Добавьте несколько капель раствора нитрата серебра. Запишите уравнение реакции.

Опыт 9. Условия осаждения сульфата серебра.

В пробирку налейте 0,5 мл 0,5М раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Добавьте несколько капель раствора нитрата серебра. Повторите опыт, взяв вместо разбавленного раствора сульфата натрия насыщенный.

Составьте отчёт о работе (см. практическую работу 9.1).

9.3. Соединения железа

Проведение опытов

Опыт 1. Получение гидроксида железа(II) и изучение его взаимодействия с кислотами и щелочами.

Приготовьте свежий раствор FeSO_4 в стакане, используя кристаллический FeSO_4 . В две пробирки налейте по 1 мл раствора FeSO_4 . Добавьте в первую пробирку 1 мл раствора NaOH . Отметьте цвет и характер осадка. Добавьте к осадку 2–3 мл соляной кислоты. Во вторую пробирку добавьте к осадку 1–2 мл концентрированного раствора щёлочи. Что вы при этом наблюдаете?

Опыт 2. Окисление гидроксида железа(II) пероксидом водорода.

Получите $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (см. опыт 1). Добавьте к осадку 1–2 мл пероксида водорода. Что наблюдаете?

Опыт 3. Образование турбулевой сини.

В пробирку налейте 1 мл раствора FeSO_4 . К раствору добавьте несколько капель раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдайте образование турбулевой сини (см. § 37).

Опыт 4. Осаждение сульфида железа(II) и изучение его отношения к кислотам.

В пробирку налейте 1 мл раствора соли железа(II). Добавьте несколько капель раствора Na_2S . Добавьте к осадку несколько капель соляной кислоты. Что наблюдаете?

Опыт 5. Получение гидроксида железа(III).

В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида железа(III). Добавьте 1 мл раствора NaOH . Отметьте цвет и характер осадка. Добавьте к осадку 2–3 мл серной кислоты. Что при этом происходит?

Опыт 6. Отношение гидроксида железа(III) к щелочам.

Получите $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (см. опыт 4). Добавьте к осадку 1–2 мл концентрированного раствора щёлочи и встряхните пробирку. Что вы наблюдаете?

Опыт 7. Осаждение гидроксида железа(III) аммиаком.

В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида железа(III). Добавьте 1 мл раствора аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Отметьте цвет и характер осадка. Добавьте избыток раствора аммиака и определите, растворяется ли осадок.

Опыт 8. Образование берлинской лазури (качественная реакция на Fe^{3+}).

В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида железа(III). Добавьте несколько капель раствора жёлтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдайте образование берлинской лазури (см. § 37).

Опыт 9. Получение роданокомплекса железа (качественная реакция на ион Fe^{3+}).

В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида железа(III). Добавьте несколько капель раствора роданида аммония или роданида калия (см. § 37).

Опыт 10. Смещение равновесия реакции образования роданокомплекса железа. Образование фторидного комплекса.

Разбавьте полученный в опыте 9 раствор дистиллированной водой (добавьте 5–7 мл) и разделите полученный раствор на три порции. К первой порции добавьте ещё несколько капель раствора роданида аммония (или калия). Ко второй порции добавьте раствор хлорида калия. К третьей — раствор фторида натрия.

Опыт 11. Осаждение сульфида железа(III) и его гидролиз.

В пробирку налейте 1 мл раствора FeCl_3 . Добавьте несколько капель раствора Na_2S . Что происходит с выпавшим осадком в течение нескольких минут?

Составьте отчёт о работе (см. практическую работу 9.1).

9.4. Соединения хрома и марганца

Проведение опытов

Опыт 1. Получение гидроксида хрома(III) и его растворение в избытке щёлочи.

В пробирку налейте 1 мл раствора соли хрома(III) ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ или CrCl_3). К раствору по каплям медленно добавляйте 2М раствор NaOH . Наблюдайте появление осадка серо-фиолетового или серо-зелёного цвета и его растворение.

Опыт 2. Отношение гидроксида хрома(III) к кислотам.

Ещё раз получите гидроксид хрома(III) (см. опыт 1), но растворите его не в избытке щёлочи, а в кислоте, добавив по каплям раствор HCl или H_2SO_4 . Что вы при этом наблюдаете?

Опыт 3. Отношение гидроксида хрома(III) к раствору аммиака.

Получите гидроксид хрома(III) и добавьте 1–2 мл $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Опыт 4. Окисление хрома(III) до хрома(VI) пероксидом водорода.

В пробирку налейте 0,5 мл раствора соли хрома(III), добавьте 4–5 капель 2н раствора NaOH, 3–5 капель 3%-го раствора H_2O_2 и нагрейте в течение нескольких минут на водяной бане, пока зелёная окраска раствора не перейдёт в жёлтую.

Опыт 5. Окисление хрома(III) до хрома(VI) с помощью перманганата калия.

К 5–6 каплям раствора соли хрома(III) добавьте 3 капли 1М раствора H_2SO_4 , 5–6 капель раствора KMnO_4 . Пробирку осторожно нагрейте в пламени спиртовки до кипения.

Раствор над осадком имеет жёлтую окраску. Как вы это объясните?

Опыт 6. Осаждение хроматов свинца, бария и серебра.

В три пробирки налейте по 1 мл хромата калия, добавьте 3–4 капли уксусной кислоты. В первую пробирку – 3–4 капли раствора нитрата свинца(II), во вторую – 3–4 капли раствора нитрата или хлорида бария, в третью – 2–3 капли раствора нитрата серебра.

Опыт 7. Взаимодействие дихромата калия с пероксидом водорода.

В пробирку налейте 1 мл раствора дихромата калия, подкислите раствор несколькими каплями раствора H_2SO_4 , добавьте 8–10 капель амилового спирта и несколько капель H_2O_2 :



Примечание. Образуется надхромовая кислота, которая при взбалтывании переходит в слой пентилового спирта, окрашивая его в синий цвет. В водных растворах надхромовая кислота неустойчива, в среде органических растворителей её устойчивость повышается.

Опыт 8. Осаждение гидроксида марганца(II).

В пробирку налейте 1 мл раствора соли марганца ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 или MnCl_2). Добавьте 1 мл 2н раствора NaOH.

Образуется белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$, буряющий на воздухе:



дигидроксиоксид
марганца(IV)

Опыт 9. Отношение гидроксида марганца(II) к кислотам и щелочам.

К полученному в опыте 1 осадку добавьте 1–2 мл соляной кислоты.

Ещё раз получите $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и попробуйте растворить в избытке 6н раствора NaOH.

Опыт 10. Окисление марганца(II) до марганца(VII).

В пробирку поместите 3–4 капли раствора соли марганца(II), добавьте 4–5 капель раствора HNO_3 , 8–10 капель воды и небольшое количество порошка висмутата натрия NaBiO_3 . Перемешайте раствор стеклянной палочкой и дайте ему отстояться.

Опыт 11. Осаждение сульфида марганца(II).

В пробирку налейте 1 мл раствора соли марганца(II) и добавьте 2–3 капли раствора Na_2S . К полученному осадку добавьте несколько капель соляной кислоты.

Опыт 12. Восстановление перманганата калия в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Приготовьте свежие растворы KMnO_4 и Na_2SO_3 .

В четыре пробирки налейте по 1 мл раствора KMnO_4 . В первую пробирку добавьте 1 мл раствора H_2SO_4 , во вторую — 1 мл воды, в третью — 1 мл раствора NaOH . Четвёртая пробирка — для сравнения окраски. В каждую из пробирок добавьте по 1 мл раствора сульфита натрия.

Составьте отчёт о работе (см. практическую работу 9.1).

9.5. Соединения алюминия и цинка (сравнение свойств *d*-элемента цинка и *p*-элемента алюминия)

Проведение опытов

Опыт 1. Осаждение гидроксида алюминия и доказательство его амфотерности.

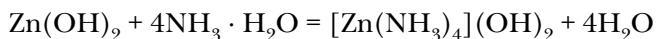
В пробирку налейте 1 мл раствора соли алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ или AlCl_3), аккуратно по каплям добавьте 2М раствор гидроксида натрия. Получите белый студенистый осадок. Разделите его на две порции. К одной порции добавьте раствор H_2SO_4 до растворения осадка, к другой — 6М раствор NaOH .

Опыт 2. Осаждение гидроксида цинка и доказательство его амфотерности.

Проделайте аналогичный опыт с раствором соли цинка ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 или ZnCl_2).

Опыт 3. Осаждение гидроксидов цинка и алюминия раствором аммиака, получение аммиачного комплекса цинка.

В одну пробирку налейте 1 мл раствора соли алюминия, а в другую — 1 мл раствора соли цинка. К обеим пробам добавьте примерно 1 мл раствора хлорида аммония NH_4Cl и по каплям добавляйте $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



Опыт 4. Взаимодействие растворов солей цинка и алюминия с растворимыми карбонатами.

В одну пробирку налейте 1 мл раствора соли алюминия, а в другую — 1 мл раствора соли цинка. К обеим пробам добавьте по 1 мл раствора Na_2CO_3 .

Опыт 5. Осаждение фосфатов алюминия и цинка.

В одну пробирку налейте 1 мл раствора соли алюминия, а в другую — 1 мл раствора соли цинка. К обеим пробам добавьте по 1 мл раствора Na_2HPO_4 . Попробуйте растворить полученные осадки в уксусной кислоте.

Попробуйте растворить эти осадки в сильной кислоте (например, в соляной).

Опыт 6. Качественная реакция на Al^{3+} с алюминоном.

К 3–4 каплям раствора соли алюминия добавьте 3–4 капли уксусной кислоты и 1–2 капли 0,01 %-го раствора алюминона. Нагрейте раствор на водяной бане. Затем добавьте раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до слабощелочной реакции и 2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Составьте отчёт о работе (см. практическую работу 9.1).

Значения относительной электроотрицательности элементов (по Л. Полингу)

Период	Группы элементов									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H 2,20						(H)	He		
2	Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,50	N 3,04	O 3,44	F 4,0	Ne		
3	Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,80	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar		
4	K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91
	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr		
5	Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,20
	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe 2,6		
6	Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,10	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,20	Pt 2,28
	Au 2,54	Hg 2,00	Tl 1,62	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,0	At 2,2	Rn		

**Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ_{298}$,
энтропия S°_{298} и энергия Гиббса $\Delta_f G^\circ_{298}$ образования
некоторых веществ при 298 К**

№ п/п	Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль · К)	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль
1	2	3	4	5
1	Al ₂ O ₃ (кр.)	-1676,00	50,90	-1582,00
2	BaO (тв.)	-553,54	70,29	-525,84
3	Ba(OH) ₂ (тв.)	-943,49	100,83	-855,42
4	BaCO ₃	-1210,85	112,13	-1132,77
5	C (графит)	0,00	5,70	0,00
6	CCl ₄ (ж.)	-135,40	214,40	-64,60
7	CH ₄ (г.)	-74,90	186,20	-50,80
8	C ₂ H ₂ (г.)	226,80	200,80	209,20
9	C ₂ H ₄ (г.)	52,30	219,40	68,10
10	C ₂ H ₆ (г.)	-89,70	229,50	-32,90
11	C ₃ H ₆ (г.)	20,41	266,94	62,70
12	C ₆ H ₆ (ж.)	82,90	269,20	129,70
13	C ₂ H ₅ OH (ж.)	-277,60	160,70	-174,80
14	CH ₃ CHO (г.)	-166,00	264,20	-132,95
15	CH ₃ CH(OH)CH ₃ (ж.)	-318,70	180,00	-181,01
16	C ₆ H ₁₂ O ₆ (глюкоза, кр.)	-1273,00	—	-919,50
17	CO (г.)	-110,50	197,50	-137,10
18	CO ₂ (г.)	-393,50	213,70	-394,40
19	CaCO ₃ (кр.)	-1207,00	88,70	-1127,70
20	CaF ₂ (кр.)	-1214,60	68,90	-1161,90
21	Ca ₃ N ₂ (кр.)	-431,80	105,00	-368,60
22	CaO (кр.)	-635,50	39,70	-604,20

1	2	3	4	5
23	Ca(OH) ₂ (кр.)	-986,60	76,10	-896,80
24	Cl ₂ (г.)	0,00	222,90	0,00
25	Cl ₂ O (г.)	76,60	266,20	94,20
26	ClO ₂ (г.)	105,00	257,00	122,30
27	Cl ₂ O ₇ (ж.)	251,00	—	—
28	Cr ₂ O ₃ (кр.)	-1410,60	81,20	-1050,00
29	CuO (кр.)	-162,00	42,60	-129,90
30	FeO (кр.)	-264,80	60,80	-244,30
31	Fe ₂ O ₃ (кр.)	-822,20	87,40	-740,30
32	Fe ₃ O ₄ (кр.)	-1117,10	146,20	-1014,20
33	H ₂ (г.)	0,00	130,50	0,00
34	HBr (г.)	-36,30	198,60	-53,30
35	HCN (г.)	135,00	113,10	125,50
36	HCl (г.)	-92,30	186,80	-95,20
37	HF (г.)	-270,70	178,70	-272,80
38	HI (г.)	26,60	206,50	1,80
39	HN ₃ (ж.)	2974,00	328,00	238,80
40	H ₂ O (г.)	-241,80	188,70	-228,60
41	H ₂ O (ж.)	-285,80	70,10	-237,30
42	H ₂ S (г.)	-21,00	205,70	-33,80
43	K (кр.)	0,00	64,18	0,00
44	KOH (кр.)	-424,72	79,28	-379,22
45	KCl (кр.)	-435,90	82,60	-408,00
46	KClO ₃ (кр.)	-391,20	143,00	-289,90
47	Li (кр.)	0,00	28,24	0,00

1	2	3	4	5
48	LiOH	-484,67	42,78	-439,00
49	MgCl ₂ (кр.)	-641,10	89,90	-591,60
50	Mg ₃ N ₂ (кр.)	-461,10	87,90	-400,90
51	MgO (кр.)	-601,80	26,90	-569,60
52	N ₂ (г.)	0,00	191,50	0,00
53	NH ₃ (г.)	-46,20	192,60	-16,70
54	NH ₄ NO ₂	-256,00	—	—
55	NH ₄ NO ₃	-365,40	151,00	-183,80
56	N ₂ O (г.)	82,00	219,90	104,10
57	NO (г.)	90,30	210,60	86,60
58	N ₂ O ₃ (г.)	83,30	307,00	140,50
59	NO ₂ (г.)	33,50	240,20	51,50
60	N ₂ O ₄ (г.)	9,60	303,80	98,40
61	N ₂ O ₅ (кр.)	-42,70	178,00	114,10
62	Na (кр.)	0,00	51,21	0,00
63	NaOH (кр.)	-426,35	64,43	-380,29
64	NiO (кр.)	-239,70	38,00	-211,60
65	O ₂ (г.)	0,00	205,00	0,00
66	OF ₂ (г.)	25,10	247,00	42,50
67	P ₂ O ₃ (кр.)	-820,00	173,50	—
68	P ₂ O ₅ (кр.)	-1492,00	114,50	-1348,80
69	PbO (кр.)	-219,30	66,10	-189,10
70	PbO ₂ (кр.)	-276,60	74,90	-218,30
71	SO ₂ (г.)	-296,90	248,10	-300,20
72	SO ₃ (г.)	-395,80	256,70	-371,20

1	2	3	4	5
73	SiCl ₄ (ж.)	-687,80	239,70	—
74	Si (тв.)	0,00	18,70	0,00
75	SiH ₄ (г.)	34,70	204,60	57,20
76	SiO ₂ (кр.)	-910,90	41,80	-856,70
77	SnO (кр.)	-286,00	56,50	-256,90
78	SnO ₂ (кр.)	-580,80	52,30	-519,30
79	Ti (кр.)	0,00	30,60	0,00
80	TiCl ₄ (ж.)	-804,20	252,40	-737,40
81	TiO ₂ (кр.)	-943,90	50,30	-888,60
82	WO ₃ (кр.)	-842,70	75,90	-763,90
83	ZnO (кр.)	-350,60	43,60	-320,70

Качественные реакции на некоторые ионы

Определя- емый ион	Реагент	Уравнение реакции	Признак реакции
1	2	3	4
Качественные реакции на катионы			
$H^+ (H_3O^+)$	Лакмус	— *	Изменение цвета лакмуса с фиолетового на красный
NH_4^+	OH^-	$NH_4^+ + OH^- = NH_3 \uparrow + H_2O \downarrow$	Появление запаха аммиака; влажная лакмусовая бумажка синеет
Cu^{2+}	OH^-	$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2 \downarrow$ $Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} CuO + H_2O$	Образование синего студенистого осадка $Cu(OH)_2$, чернеющего при нагревании (CuO — чёрный)
Fe^{3+}	CNS^-	$2Fe^{3+} + 6CNS^- = Fe[Fe(CNS)_6]$	Появление кроваво-красной окраски
Fe^{2+}	$K_3[Fe(CN)_6]$	$Fe^{2+} + K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} = KFe[Fe(CN)_6] \downarrow$	Выпадение осадка синего цвета
Качественные реакции на анионы			
OH^-	Фенолфта- леин	— *	Появление малиновой окраски
Cl^-	Ag^+	$Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$	Образование белого творожистого осадка $AgCl$, растворимого в аммиаке
Br^-	Ag^+	$Ag^+ + Br^- = AgBr \downarrow$	Образование светло-жёлтого осадка $AgBr$
I^-	Ag^+	$Ag^+ + I^- = AgI \downarrow$	Выпадение светло-жёлтого осадка AgI , не растворимого в аммиаке

* — уравнение реакции в школьном курсе не рассматривается.

1	2	3	4
	Pb^{2+}	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2 \downarrow$	Образование светло-жёлтого кристаллического осадка PbI_2 *
S^{2-}	Pb^{2+}	$\text{S}^{2-} + \text{Pb}^{2+} = \text{PbS} \downarrow$	Образование чёрного осадка PbS
	Cd^{2+}	$\text{S}^{2-} + \text{Cd}^{2+} = \text{CdS} \downarrow$	Образование жёлтого осадка CdS
SO_4^{2-}	$\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Появление запаха сернистого газа SO_2
SO_4^{2-}	Ba^{2+}	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4 \downarrow$	Выпадение белого кристаллического осадка BaSO_4
CO_3^{2-}	$\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ р-р (известковая вода)	а) $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	При действии сильных кислот — выделение газа, вызывающего помутнение известковой воды
SiO_3^{2-}	$\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$	$\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$ **	Образование гелеобразного осадка кремниевой кислоты
PO_4^{3-}	Ag^+	$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow$	Выпадение жёлтого осадка Ag_3PO_4 , растворимого в азотной кислоте
CH_3COO^-	$\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$	Появление характерного запаха уксусной кислоты

* — осадок PbI_2 растворяется в воде при нагревании, при охлаждении раствора выпадает вновь в виде золотистых чешуек.

** — осаждение кремниевой кислоты приводит к образованию геля (студня) переменного состава $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n > 2$). Над осадком в разбавленном растворе существует мономерная слабая ортокремниевая кислота H_4SiO_4 . Соединение мономерного состава H_2SiO_3 не выделено.

Наиболее распространённые индикаторы

Индикатор	Интервал перехода окраски (рН)	Окраска протонированной формы	Окраска депротониро- ванной формы
Метиловый фиолетовый	0,1–0,5	Жёлтая	Зелёная
	1,0–1,5	Зелёная	Синяя
	2,0–3,0	Синяя	Фиолетовая
Тимоловый синий	1,2–2,8	Красная	Жёлтая
	8,0–9,6	Жёлтая	Синяя
Тропеолин	1,3–3,0	Красная	Жёлтая
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	Красная	Жёлто-оранжевая
Бромкрезоловый синий	3,8–5,4	Жёлтая	Синяя
Метиловый красный	4,4–6,2	Красная	Жёлтая
Лакмус	5,0–8,0	Красная	Синяя
Бромтимоловый синий	6,0–7,6	Жёлтая	Синяя
Феноловый красный	6,8–8,0	Жёлтая	Красная
Фенолфталеин	8,0–10,0	Бесцветная	Красно- фиолетовая
Тимолфталеин	9,4–10,6	Бесцветная	Голубая

Наиболее распространённые окислители

Окислитель	Восстанов- ленная форма	Процесс (схема или электронно-ионное уравнение)
1	2	3
Галогены Hal_2	Галогенид-ион Hal^-	$\text{Hal}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Hal}^-$
Кислород O_2	Атомы кисло- рода в степени окисления -2 в оксидах, воде и т. д.	$\overset{0}{\text{O}_2} + 4\bar{e} \rightarrow \overset{-2}{2\text{O}}$
Оксиды некоторых металлов (с высокими степе- нями окисления металлов: +4, +5, +6, +7)	Ионы металлов с зарядами «+» +2, +3	$\text{PbO}_2 + 2\bar{e} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CrO}_3 + 3\bar{e} + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}_2\text{O}_7 + 10\bar{e} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_2 + 2\bar{e} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
Концентрированная серная кислота H_2SO_4	Зависит от силы вос- становителя: SO_2 , S, H_2S	$\text{SO}_4^{2-} + 2\bar{e} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 6\bar{e} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 8\bar{e} + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
Азотная кислота HNO_3 (конц. и разб.)	Зависит от силы вос- становителя и concentra- ции кислоты: NO_2 , NO, N_2 , NH_4NO_3	$\text{NO}_3^- + 1\bar{e} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 3\bar{e} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO}_3^- + 10\bar{e} + 12\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 8\bar{e} + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$
Перманганат-ион MnO_4^-	Зависит от сре- ды: MnO_4^{2-} , MnO_2 , Mn^{2+}	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ (при исходном pH > 7) $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ (при исходном pH = 7) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (при исходном pH < 7)

1	2	3
Дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	В кислой среде ион Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
Висмутат-ион BiO_3^-	Ион Bi^{3+}	$\text{BiO}_3^- + 2\bar{e} + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
Кислородсодержащие ионы галогенов типа HalO^- , HalO_2^- , HalO_3^- , HalO_4^-	Галогенид-ионы Hal^-	$\text{HalO}^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hal}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HalO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{Hal}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
Кислородсодержащие ионы галогенов типа HalO^- , HalO_2^- , HalO_3^- , HalO_4^-	Галогенид-ионы Hal^-	$\text{HalO}^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hal}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HalO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{Hal}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
Катионы малоактивных тяжёлых металлов (Au^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} и т. п.)	Соответствующие металлы	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$ $\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hg}$
Катионы металлов (металл находится в максимальной степени окисления)	Ион металла (металл находится в минимальной степени окисления)	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
Пероксид водорода	Вода	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Наиболее распространённые восстановители

Восстановитель	Окисленная форма	Процесс (схема или электронно-ионное уравнение)
1	2	3
Металлы Me	Катионы металлов Me^{n+} — в кислой среде; гидроксокомплексы — в щелочной	$\text{Me}^0 - n\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{n+}$
Углерод C	CO или CO_2	$\overset{0}{\text{C}} - 2\bar{e} \rightarrow \overset{+2}{\text{C}}$ $\overset{0}{\text{C}} - 4\bar{e} \rightarrow \overset{+4}{\text{C}}$
Оксид углерода (II) CO	CO_2	$\overset{+2}{\text{C}} - 2\bar{e} \rightarrow \overset{+4}{\text{C}}$
Водород H_2	Вода H_2O (в большин- стве случаев)	$\overset{0}{\text{H}_2} - 2\bar{e} \rightarrow \overset{+1}{2\text{H}}$
Иодоводородная кислота HI	Иод I_2	$2\text{I}^- - 2\bar{e} \rightarrow \overset{0}{\text{I}_2}$
Сероводород H_2S	S или SO_2	$\overset{-2}{\text{S}} - 2\bar{e} \rightarrow \overset{0}{\text{S}}$ $\overset{-2}{\text{S}} - 4\bar{e} \rightarrow \overset{+4}{\text{S}}$
Аммиак NH_3	Чаще всего азот N_2	$2\text{N} - 6\bar{e} \rightarrow \overset{0}{\text{N}_2}$
Иодиды I^-	Иод I_2	$2\text{I}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{I}_2$
Сульфиды S^{2-}	S или SO_2	$\overset{-2}{\text{S}} - 2\bar{e} \rightarrow \overset{0}{\text{S}}$ $\overset{-2}{\text{S}} - 4\bar{e} \rightarrow \overset{+4}{\text{S}}$

1	2	3
Сульфиты SO_3^{2-}	Сульфаты	$\overset{+4}{\text{S}} - 2\bar{e} \rightarrow \overset{+6}{\text{S}}$
Нитриты NO_2^-	Нитраты	$\overset{+3}{\text{N}} - 2\bar{e} \rightarrow \overset{+5}{\text{N}}$
Соли олова (II) Sn^{2+}	Соли олова (IV)	$\text{Sn}^{2+} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$
Соли железа (II) Fe^{2+}	Соли железа (III)	$\text{Fe}^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

**Электрохимический ряд напряжений металлов
(стандартные электродные потенциалы)**

Процесс	E^0 , В	Процесс	E^0 , В	Процесс	E^0 , В
Li^+/Li	-3,045	Be^{2+}/Be	-1,847	H^+/H_2	0,000
Rb^+/Rb	-2,925	Al^{3+}/Al	-1,700	$\text{Sb (III)}/\text{Sb}$	0,240
K^+/K	-2,924	Ti^{3+}/Ti	-1,208	$\text{Re (III)}/\text{Re}$	0,300
Cs^+/Cs	-2,923	Mn^{2+}/Mn	-1,192	$\text{Bi (III)}/\text{Bi}$	0,317
Ra^{2+}/Ra	-2,916	Cr^{2+}/Cr	-0,852	Cu^{2+}/Cu	0,338
Ba^{2+}/Ba	-2,905	Zn^{2+}/Zn	-0,763	Ru^{2+}/Ru	0,450
Sr^{2+}/Sr	-2,888	Ga^{3+}/Ga	-0,560	Ag^+/Ag	0,799
Ca^{2+}/Ca	-2,864	Fe^{2+}/Fe	-0,441	Rh^{3+}/Rh	0,800
Na^+/Na	-2,711	Cd^{2+}/Cd	-0,404	Hg^{2+}/Hg	0,852
Ac^{3+}/Ac	-2,600	In^{3+}/In	-0,338	Pd^{2+}/Pd	0,915
La^{3+}/La	-2,522	Co^{2+}/Co	-0,277	$\text{Pt (II)}/\text{Pt}$	0,963
Y^{3+}/Y	-2,372	Ni^{2+}/Ni	-0,234	Au^+/Au	1,691
Mg^{2+}/Mg	-2,370	Sn^{2+}/Sn	-0,141		
Sc^{3+}/Sc	-2,077	Pb^{2+}/Pb	-0,126		

Физические свойства водородных соединений неметаллов

Формула водородного соединения	Агрегатное состояние (при общ. усл.), цвет, запах	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Растворимость в воде (в 100 г воды, при 20 °С)
CH_4	Газ без цвета, без запаха	-182,5	-161,6	9 см ³
SiH_4	Газ без цвета, запах	-185,0	-112,0	Реагирует с водой
NH_3	Газ без цвета, резкий харак- терный запах	-77,8	-33,4	52,6 г
H_2O	Жидкость, без цвета, без запаха	0,0	100,0	—
H_2S	Газ без цвета, запах тухлых яиц	-82,9	-60,8	291 см ³
HF	Газ без цвета, резкий запах	-87,2	19,9	Неограниченно растворяется
HCl	Газ без цвета, резкий запах	-114,2	-85,1	82,3 г (0 °С)
HBr	Газ без цвета, резкий запах	-88,5	-66,8	221 г (0 °С)
HI	Газ без цвета, резкий запах	-50,8	-35,4	Неограниченно растворяется

Произведение растворимости некоторых веществ при 25 °С

Формула соединения	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CaSO ₄	$6 \cdot 10^{-5}$	Mn(OH) ₂	$4 \cdot 10^{-14}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	MnS	$1,4 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ CO ₃	$6 \cdot 10^{-12}$	Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ CrO ₄	$4,4 \cdot 10^{-12}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$	NiS	$1,8 \cdot 10^{-21}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	CuS	$4 \cdot 10^{-38}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Ag ₃ PO ₄	$1,8 \cdot 10^{-18}$	Cu ₂ S	$2 \cdot 10^{-47}$	PbCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-13}$
Ag ₂ S	$7,2 \cdot 10^{-50}$	FeCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-11}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ SO ₄	$7,7 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-15}$	Pb(OH) ₂	$3,4 \cdot 10^{-28}$
Al(OH) ₃	$2 \cdot 10^{-33}$	Fe(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-38}$	PbS	$1 \cdot 10^{-29}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	FeS	$4 \cdot 10^{-19}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	Hg ₂ Cl ₂	$1 \cdot 10^{-18}$	Sn(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-26}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	HgS	$4 \cdot 10^{-53}$	SnS	$1 \cdot 10^{-28}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Hg ₂ SO ₄	$6,2 \cdot 10^{-7}$	SrCO ₃	$1 \cdot 10^{-9}$
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	Li ₂ CO ₃	$1,7 \cdot 10^{-3}$	SrSO ₄	$3 \cdot 10^{-7}$
CaHPO ₄	$5 \cdot 10^{-6}$	MgCO ₃	$1 \cdot 10^{-5}$	ZnCO ₃	$6 \cdot 10^{-11}$
Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	Mg(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-12}$	Zn(OH) ₂	$4 \cdot 10^{-16}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-25}$	MnCO ₃	$5,5 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$1,1 \cdot 10^{-24}$

Предметный указатель

- Агломерат 300
Азот 223, 225, 226
Активированный комплекс 69
Актиноиды 19, 279
Аллотропия 212, 233, 234, 291
Алмаз 232, 233
Алюминий 273, 274
Алюмосиликаты 269
Алюмотермия 275
Амальгама 285
Аммиак 33, 229, 242, 244
Амфолит 244
Амфотерность 162, 205
Анод
 активный 144
 инертный 155
Атом 305
Атомный номер 5
- Бертоллиды 309
Бокситы 276
Бром 238
Буферные системы 116
- Валентный угол 29
Взаимодействия
 вандерваальсовы 43
 дисперсионные 43
 индукционные 43
Витамины 329
Вода 244
Водород 138, 213, 217
Водородные соединения
 неметаллов 242
Водородный электрод 145
Восстановители 139
Восстановление
 электропиро-
 металлургическое 298
- Галогеноводороды 219
- Гибридизация 31
Гидролиз 117
 биополимеров 123
 органических веществ 121
 солей 118
Гидролиза усиление 120
Графит 232, 234
Группа 18
- Дальтонида 309
Детергенты 319, 3121
Диаманитные материалы 260
Диполь 289
Дихроматы 287
Диэлектрическая
 проницаемость 102
Дюралюмин (дюралюминий) 276
- Железо 290
Жёлтая кровяная соль 293
Жидкие кристаллы 43
- Закон
 Авогадро 312
 Гесса 51
 действующих масс 72
 Клайперона – Менделеева 313
 кратных отношений 307
 постоянства состава 308
 сохранения массы
 вещества 306
 Фарадея 158
Золото 290
- Изотопы 6
Индикаторы 115, 172
Иод 216, 219
- Калий 267, 269
Кальций 267, 269, 271
Карбиды 120, 262

Карбин 235
 Карботермия 237
 Катализ 78
 Каталитические яды 80
 Квантовое число
 главное 7
 магнитное 9
 орбитальное 7
 спиновое 9
 Кварц 249
 Квасцы 164
 Киноварь 285, 290
 Кислород 136, 220
 Кислота
 азотная 137, 178, 252, 255, 263
 дифосфорная 251
 кремниевая 252
 Льюиса 276
 серная 137, 177, 263
 фосфорная 255
 хлорная 252, 254
 Концентрация 97
 молярная 99
 молярная 98
 Комплексные соединения 186
 Конфигурация
 электронная 9, 33, 34
 Константа
 автопротолиза 113
 диссоциации 107
 нестойкости 190
 равновесия 85
 скорости реакции 71
 Координационное число 185
 Коэффициент
 температурный 70
 Красная кровяная соль 293
 Кремнезём
 (диоксид кремния) 250
 Кремний 130, 232, 237
 Криолит 276
 Кристаллическая решётка 39, 40
 атомная 26, 42
 ионная 26
 металлическая 259
 молекулярная 26
 Лантан 10
 Лантаноиды 11, 19, 279
 Лекарства 327, 328
 Лиганды 189
 бидентантные 187
 монодентантные 187
 Литий 16, 272
 Малахит 281, 286
 Марганец 284
 Массовая доля 98
 Медный купорос 286
 Медь 281, 282
 Металлотермия 298
 Металлы 258
 цветные 296
 чёрные 296
 щелочные 267
 щёлочноземельные 267
 Метод электронного баланса 128
 Модель атома 5
 Моль 303
 Молярная масса 304
 Моющие средства 317
 Мыла 317
 Натрий 271, 272
 Неметаллы 212
 Нитраты 181
 Нитриды 270
 Нуклид 6
 Озон 221
 Озонатор 240
 Окисление 128
 Окислители 128, 136
 Оксиды 160, 167
 амфотерные 162, 168
 кислотные 162, 168

основные 162, 168
Орбиталь 6
Основания Льюиса 197

Парамагнитные материалы 2560

Период 17

Периодическая система
химических элементов
Д.И. Менделеева 13, 17

Периодический закон 13, 17

Перманганат калия 136

Пероксид водорода 141

Подгруппа 20

Поляризация 104

Полярность 28

Правило
Вант-Гоффа 70
Клечковского 10
Хунда 11

Принцип
Паули 9
Ле Шателье 86

Промоторы 79

Равновесие химическое 83

Равновесные концентрации 84

Растворимость 97

Растворы
истинные 96
насыщенные 97
ненасыщенные 97
пересыщенные 97

Реакции
диспропорционирования 133
качественные 111, 293
конпропорционирования 134
механизм 74
обратимые 83
окислительно-
восстановительные 127
порядок 73
экзотермические 50
эндотермические 50

Ртуть 284, 285
Рубидий 267

Связь

водородная 24, 35, 36
двойная 249
длина связи 28
ионная 24
ковалентная 24, 27, 28
координационная 26
металлическая 24, 34
одинарная 227
тройная 226
химическая 24
 π - (пи-) 27
 σ - (сигма-) 27

Сера 223

Серебро 279, 283

Сероводород 245

Силициды 237

Система 46
гетерогенная 47, 67
гомогенная 47, 67

**Скорость химической
реакции** 67

Соли 104, 163, 180
аммония 104
двойные 105
смешанные 105
средние 104

Сопряжённая кислота 196

Сопряжённое основание 197

Сплавы 299, 300

Сталь 299

Стандартные условия 49

Степень
окисления 127
электролитической
диссоциации 106

Стехиометрия 303

Строение
молекулярное 305
немолекулярное 305

Сульфиды 224

Суспензии 95

Теория

Брёнстеда — Лоури 195

кислот-оснований 194

электролитической

диссоциации 100

Тепловой эффект 51

Термодинамика 456

Углекислый газ (оксид

углерода (IV)) 248, 249, 251

Углерод 230

Уравнение

ионное 109

термохимическое 50

Фактор

энтальпийный 62

энтропийный 62

Фенол 199

Ферменты 81

Ферромагнитные материалы 260

Ферроцен 37

Фосфиды 228, 262

Фосфин 242

Фосфор 225, 228

Франций 268

Фтор 216, 238

Фторapatит 238

Фуллерен 235

Халькопирит 281

Хелатные комплексные

соединения 191

Хлор 218

Хром 280, 283

Хроматы 1367, 287

Цементит 292

Цинк 284

Число Авогадро 304

Чугун 300

Шкала

электроотрицательности 22

pH 114

Электродный потенциал 146

Электролиз 152

расплавов 152

растворов 153

Электролитическая

диссоциация 101

Электролиты 100, 105

Электроотрицательность 21, 25

Электрохимический

ряд напряжений 147, 148

Элемент

гальванический 143

переходный 279

химический 5

s-, *p*-, *d*- 10

Элементарная ячейка 40

Эмульсия 96

Энергетический

подуровень 8

уровень 7

Энергия

активации 69

Гиббса 60

ионизации 201

Энтальпия образования 49

Энтропия 55, 56

Содержание

Предисловие	3
Глава 1. Строение вещества	
§ 1. Строение атомов. Электронные конфигурации атомов	5
§ 2. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева	13
§ 3. Типы химической связи	24
§ 4. Кристаллические решётки. Межмолекулярные взаимодействия	39
Глава 2. Основы теории химических процессов	
§ 5. Тепловые эффекты реакций. Энтальпия. Термохимические уравнения	46
§ 6. Закон Гесса	51
§ 7. Энтропия	55
§ 8. Энергия Гиббса	60
§ 9. Скорость химических реакций и факторы, влияющие на неё	67
§ 10. Взаимосвязь скорости реакции и концентрации реагентов	72
§ 11. Элементарные и сложные реакции. Механизм реакций	74
§ 12. Катализ	78
§ 13. Химическое равновесие. Константа равновесия. Принцип Ле Шателье	82
§ 14. Классификация химических реакций	90
Глава 3. Растворы. Химические реакции в растворах	
§ 15. Растворы. Классификация растворов. Способы выражения концентрации растворов	95
§ 16. Водные растворы электролитов	100
§ 17. Реакции в растворах электролитов	109
§ 18. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН)	113
§ 19. Гидролиз неорганических и органических соединений	117
Глава 4. Окислительно-восстановительные реакции	
§ 20. Окислительно-восстановительные реакции. Методы электронного и электронно-ионного баланса	127
§ 21. Окислители и восстановители. Окислительно-восстановительная двойственность	136

§ 22. Гальванический элемент. Химические источники тока	143
§ 23. Электрохимический ряд напряжений металлов. Определение направления окислительно-восстановительных реакций	148
§ 24. Электролиз растворов и расплавов	152
Глава 5. Классификация веществ. Свойства классов неорганических веществ	
§ 25. Классификация и номенклатура неорганических веществ	160
§ 26. Оксиды	167
§ 27. Основания	172
§ 28. Кислоты	176
§ 29. Соли	180
§ 30. Комплексные соединения	185
§ 31. Кислотно-основные свойства неорганических и органических соединений	194
Глава 6. Неметаллы	
§ 32. Неметаллы — простые вещества. Характерные свойства неметаллов	211
§ 33. Водородные соединения неметаллов	242
§ 34. Высшие оксиды и гидроксиды неметаллов	249
Глава 7. Металлы	
§ 35. Металлы — простые вещества. Характерные свойства металлов	258
§ 36. Металлы главных подгрупп	267
§ 37. Металлы побочных подгрупп	279
§ 38. Общие способы получения металлов. Понятие о металлургии	295
Глава 8. Стехиометрические и газовые законы в химии	
§ 39. Стехиометрические законы	303
§ 40. Газовые законы в химии	312
Глава 9. Химия в нашей жизни	
§ 41. Моющие и чистящие средства	317
§ 42. Биологически активные соединения	323
Глава 10. Экспериментальные основы химии	
§ 43. Правила работы в химической лаборатории	333
§ 44. Методы разделения и очистки веществ	336
§ 45. Использование органических растворителей в лабораторном эксперименте	339

Практикум	343
Приложения	363
<i>Приложение 1.</i> Значения относительной электроотрицательности элементов (по Л. Полингу)	363
<i>Приложение 2.</i> Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ_{298}$, энтропия S°_{298} и энергия Гиббса $\Delta_f G^\circ_{298}$ образования некоторых веществ при 298 К	364
<i>Приложение 3.</i> Качественные реакции на некоторые ионы	368
<i>Приложение 4.</i> Наиболее распространённые индикаторы ..	370
<i>Приложение 5.</i> Наиболее распространённые окислители ...	371
<i>Приложение 6.</i> Наиболее распространённые восстановители	373
<i>Приложение 7.</i> Электрохимический ряд напряжений металлов (стандартные электродные потенциалы)	375
<i>Приложение 8.</i> Физические свойства водородных соединений неметаллов	376
<i>Приложение 9.</i> Произведение растворимости некоторых веществ при 25 °С	377
Предметный указатель	378

Учебное издание

Карцова Анна Алексеевна
Лёвкин Антон Николаевич

Химия

11 класс

Углублённый уровень

Учебное пособие для учащихся
 общеобразовательных организаций

Редактор *О.М. Нечаева*. Художественный редактор *А.В. Борченко*
 Художники *Л.Я. Александрова, О.И. Салицкая, М.А. Тамазова*
 Компьютерная вёрстка *Н.П. Горловой*. Технический редактор *Л.В. Коновалова*
 Корректор *О.А. Мерзликина*

Подписано в печать 01.08.13. Формат 70×90/16. Гарнитура NewBaskervilleC
 Печать офсетная. Бумага офсетная № 1. Усл. печ. л. 28,1

ООО Издательский центр «Вентана-Граф». 127422, Москва, ул. Тимирязевская, д. 1, стр. 3
 Тел./факс: (499) 641-55-29, (495) 234-07-53. E-mail: info@vgf.ru, http://www.vgf.ru

Отпечатано в цифровой типографии ООО «Буки Веди»
 г. Москва, ул. Новорязанская, д. 38, стр. 1
 (495) 926-63-96. www.bukivedi.com

