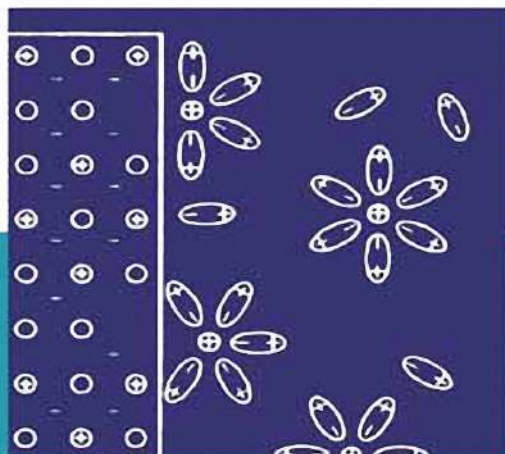


СРЕДНЕЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

ХИМИЯ

А. Н. Блинов
И. А. Перфилова
Т. В. Соколова



E.LANBOOK.COM

Л. Н. БЛИНОВ,
И. Л. ПЕРФИЛОВА,
Т. В. СОКОЛОВА

ХИМИЯ

УЧЕБНИК

Издание второе, стереотипное



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2021

УДК 54
ББК 24я723

Б 69 **Блинов Л. Н.** Химия : учебник для СПО / Л. Н. Блинов, И. Л. Перфилова, Т. В. Соколова. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 260 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-7904-7

Профессиональные образовательные организации СПО наряду с образовательной программой среднего общего образования в пределах освоения основной профессиональной образовательной программы реализуют программы общеобразовательных учебных дисциплин «Химия», «Общая и неорганическая химия» и др. Учебник поможет студентам обобщить и систематизировать знания по химии. Содержание учебника включает основные положения современных теорий строения атомов и молекул, химической связи, периодического закона, основные закономерности протекания химических процессов, теорию растворов, свойства и специфические особенности важнейших металлов и неметаллов, а также способы их получения. Каждый раздел заканчивается контрольными вопросами.

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по направлениям СПО: «Науки о земле», «Химические технологии», «Промышленная экология и биотехнологии», «Технологии материалов», «Клиническая медицина», «Фармация» и др. Может представлять интерес для учащихся, готовящихся к поступлению в вузы технического профиля.

УДК 54
ББК 24я723

Рецензенты:

А. И. СОКОЛОВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого;

Л. Т. ЖУКОВА — доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой технологии художественной обработки материалов и ювелирных изделий Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна.

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2021
© Коллектив авторов, 2021
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2021

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ В ХИМИИ

1.1. ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ ХИМИИ

Химия — это одна из наук, которые изучают природу. В природе постоянно идут процессы образования и разрушения веществ (превращения веществ). В результате превращения веществ изменяются их состав, строение и свойства.

Химия изучает состав, строение, свойства и превращения веществ.

Невозможно представить сегодня жизнь человека без химии. Химия дает нам одежду, материалы для строительства, химия используется в сельском хозяйстве, которое дает нам пищу, химия согревает наши дома, лечит нас, когда мы болеем, удовлетворяет самые главные потребности человека.

Наиболее важные задачи химии — это получение веществ и материалов с определенными заданными свойствами и использование энергии химических превращений.

Использование большого числа химических соединений в производстве и жизни человека создало новые проблемы. На Земле появилось много веществ, которых нет в природе. Некоторые из этих веществ загрязняют природу, ядовиты для человека, животных и растений. В настоящее время процесс загрязнения окружающей среды принял глобальные размеры. Задача химиков и других специалистов — создание таких производств, при которых вредные вещества не попадают в окружающую среду.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие процессы происходят в результате превращения веществ?
2. Что изучает химия?
3. Перечислите основные задачи химии.

1.2. ВЕЩЕСТВО И ЕГО СОСТАВ

В природе есть очень много веществ. Все вещества в зависимости от состава и свойств делят на две группы: органические и неорганические. В настоящее время известно более 90 млн органических веществ и приблизительно 500 тыс. неорганических веществ.

Каждое вещество имеет определенный состав. Все вещества состоят из частиц. Молекулы, атомы или ионы — это частицы, из которых состоят разные вещества.

Молекула — это наименьшая частица вещества, которая сохраняет химические свойства данного вещества.

Молекулы одного вещества имеют определенный размер, массу, строение и свойства. Вещества могут находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии. Например, кислород — газообразное вещество — состоит из молекул кислорода O_2 , вода — жидкое вещество — состоит из молекул воды H_2O , сахар — твердое вещество — состоит из молекул сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$. Молекулы состоят из атомов.

Атом — наименьшая химически неделимая частица.*

Атомы одного элемента имеют определенные размер, массу, строение и свойства.

1.3. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. НЕМЕТАЛЛЫ. МЕТАЛЛЫ

Одинаковый вид атомов называется химическим элементом.

В настоящее время известно более ста (119) химических элементов. Каждый химический элемент имеет название и символ.

Символ элемента состоит из одной или двух букв латинского названия элемента. В таблице 1.1 для примера даны названия и символы семи элементов.

Таблица 1.1

Названия и символы некоторых элементов

Русское название элемента	Латинское название элемента	Символ элемента
Кислород	Oxygenium	O
Сера	Sulfur	S
Фтор	Fluorum	F
Железо	Ferrum	Fe
Углерод	Carboneum	C
Медь	Cuprum	Cu
Цинк	Zincum	Zn

Русский ученый Д. И. Менделеев в 1869 г. открыл периодический закон и создал периодическую систему химических элементов.

Менделеев Дмитрий Иванович (1834–1907).

Великий русский ученый, создатель периодической системы химических элементов на основе открытого им периодического закона в 1869 г.

Периодический закон — фундаментальный закон природы, на основе этого закона развиваются естественные науки о природе: физика, химия, биохимия, геохимия и др.

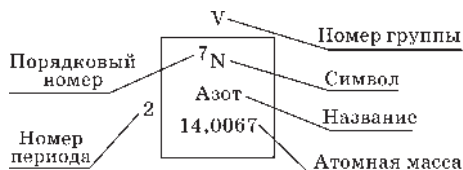
Научные интересы Д. И. Менделеева были широки: вопросы освоения Арктики, нефтяное дело, металлургия, подземная газификация, метеорология и т. д. Д. И. Менделеев — автор более 500 научных работ.

Американский ученый-физик Г. Сиборг, открывший в 1969 г. новый элемент № 101, предложил назвать его менделевием.

* Слово «атом» происходит от греческого слова atomos, что значит «неделимый», «нельзя разделить». В XX в. ученые доказали сложное строение атома. Атом нельзя разделить при химическом процессе.

Периодическая система состоит из семи периодов (горизонтальные ряды) и восьми групп (вертикальные ряды). Каждый химический элемент занимает определенное положение (место) в периодической системе.

Положение элемента в периодической системе можно определить по *порядковому номеру элемента*, *номеру периода* и *номеру группы*, в которой находится элемент. Например, N — азот — имеет порядковый номер 7, находится во втором периоде, в пятой группе периодической системы химических элементов; Fe — железо — имеет порядковый номер 26, находится в четвертом периоде, в восьмой группе периодической системы химических элементов.



Химические элементы имеют разную распространенность в природе, это можно видеть на рисунке 1.1.

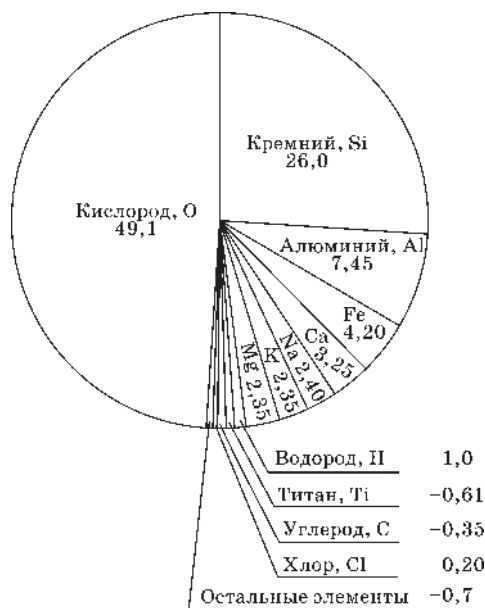


Рис. 1.1

Распространенность элементов в природе (атмосфера, гидросфера, литосфера)

Все элементы делят на две группы: *металлы* и *неметаллы*. Металлы составляют более 80% всех химических элементов, остальные элементы — неметаллы.

В таблицах 1.2 и 1.3 даны символы и названия неметаллов и металлов.

Таблица 1.2

Неметаллы

Символ элемента	Как читать символ	Русское название элемента
H	Аш	Водород
O	О	Кислород
C	Цэ	Углерод
N	Эн	Азот
P	Пэ	Фосфор
S	Эс	Сера
F	Фтор	Фтор
Cl	Хлор	Хлор
Br	Бром	Бром
I	Иод	Иод
Se	Селен	Селен
B	Бор	Бор
As	Арсеникум	Мышьяк
Sb	Стибиум	Сурьма
Si	Силициум	Кремний

Таблица 1.3

Металлы

Символ элемента	Как читать символ	Русское название элемента
Li	Литий	Литий
Na	Натрий	Натрий
K	Калий	Калий
Rb	Рубидий	Рубидий
Cs	Цезий	Цезий
Ca	Кальций	Кальций
Sr	Стронций	Стронций
Ba	Барий	Барий
Mg	Магний	Магний
Zn	Цинк	Цинк
Al	Алюминий	Алюминий
Cr	Хром	Хром
Ni	Никель	Никель (м. р.)
Co	Кобальт	Кобальт
Mn	Марганец	Марганец
Fe	Феррум	Железо
Cu	Купрум	Медь (ж. р.)
Ag	Аргентум	Серебро
Hg	Гидраргирум	Ртуть (ж. р.)
Au	Аурум	Золото
Pb	Плюмбум	Свинец
Sn	Станнум	Олово

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Определить положение кислорода, натрия, фтора и хрома в периодической системе химических элементов.
2. На какие две группы делят химические элементы?
3. Какое положение занимают неметаллы в периодической системе? Назовите все известные вам неметаллы.

1.4. ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА ВЕЩЕСТВА. ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Вода, соль, мел — это вещества. H_2O , $NaCl$, $CaCO_3$ — химические формулы этих веществ.

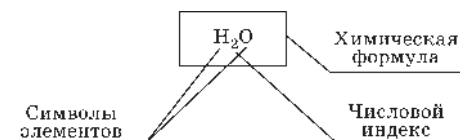
Химическая формула вещества выражает качественный и количественный состав вещества.

Качественный состав вещества показывает, из атомов каких элементов состоит вещество.

Количественный состав вещества показывает, сколько атомов каждого элемента содержится в молекуле вещества. Следовательно, *химическая формула* — это изображение состава вещества при помощи символов элементов и числовых индексов.

Например, H_2O — химическая формула воды. Что показывает эта формула?

1. Это одна (1) молекула воды.
2. Молекула воды H_2O состоит из атомов двух (2) элементов: водорода Н и кислорода О.
3. Молекула воды H_2O состоит из двух (2) атомов водорода Н и одного (1) атома кислорода О.



Химическая формула показывает состав вещества.

2 атома водорода, 1 атом кислорода — это атомный состав воды H_2O .

Как читать формулы веществ? CuCl_2 — купрум-хлор-два, но $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — купрум-о-аш-дважды; Al_2O_3 — алюминий-два-о-три, но $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ — алюминий-эн-о-три-трижды.

Запомните! $()_2$ — дважды, $()_3$ — трижды.

В таблице 1.4 даны примеры химических формул и показано, как их читать.

Таблица 1.4

Примеры химических формул

Химическая формула	Как читать формулу	Химическая формула	Как читать формулу
H_2O_2	Аш-два-о-два	Cs_2O	Цезий-два-о
H_2O	Аш-два-о	CaCO_3	Кальций-цэ-о-три
H_2CO_3	Аш-два-цэ-о-три	SrO	Стронций-о
N_2O_5	Эн-два-о-пять	BaSO_4	Барий-эс-о-четыре
HPO_3	Аш-пэ-о-три	MgF_2	Магний-фтор-два
H_2SO_4	Аш-два-эс-о-четыре	ZnI_2	Цинк-иод-два
HF	Аш-фтор	NaAlO_2	Натрий-алюминий-о-два
Cl_2O_7	Хлор-два-о-семь	Cr_2O_3	Хром-два-о-три
HBrO	Аш-бром-о	NiS	Никель-эс
I_2	Иод-два	CoBr_2	Кобальт-бром-два
H_2Se	Аш-два-селен	KMnO_4	Калий-марганец-о-четыре
B_2O_3	Бор-два-о-три	FePO_4	Феррум-пэ-о-четыре
H_3AsO_4	Аш-три-арсеникум-о-четыре	CuSO_4	Купрум-эс-о-четыре
H_3SbO_3	Аш-три-стибиум-о-три	Ag_2O	Аргентум-два-о
SiO_2	Силициум-о-два	HgS	Гидраргирум-эс
LiOH	Литий-о-аш	AuCl_3	Аурум-хлор-три
NaNO_3	Натрий-эн-о-три	PbCO_3	Плюмбум-цэ-о-три
K_3PO_3	Калий-три-пэ-о-три	SnO_2	Станнум-о-два
RbCl	Рубидий-хлор		

Все вещества по составу делят на простые и сложные. Простые вещества состоят из атомов одного элемента. Водород H_2 , цинк Zn , кислород O_2 , сера S , железо Fe — это простые вещества. Сложные вещества состоят из атомов разных элементов. Вода H_2O , соль NaCl , мел CaCO_3 , сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ — это сложные вещества.

Большинство химических элементов существует в природе в виде простых веществ. Каждый химический элемент образует одно или несколько простых веществ, поэтому число простых веществ значительно больше числа химических элементов.

Способность химических элементов существовать в виде нескольких простых веществ называют аллотропией.

Например, химический элемент кислород (О) существует в природе в виде двух простых веществ: газов кислорода (O_2) и озона (O_3). Газы кислород и озон — аллотропные видоизменения (модификации) элемента кислорода.

Химический элемент углерод (С) существует в природе в виде двух простых веществ: графита и алмаза. Графит и алмаз — аллотропные видоизменения элемента углерода*.



Аллотропные видоизменения имеют или разное число атомов в молекуле (O_2) и (O_3), или разное строение твердого тела (графит и алмаз).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что показывает химическая формула вещества?
2. Какие вещества называют простыми, а какие сложными? Приведите примеры простых и сложных веществ.
3. В чем отличие простого вещества от сложного?
4. Чем отличается простое вещество от химического элемента?
5. Чем могут отличаться аллотропные модификации одного элемента?

1.5. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТА

Для характеристики атома в химическом соединении нужно знать его степень окисления.

Степень окисления (ст. ок.) — это условный (формальный) заряд атома в соединении.

Степень окисления может иметь положительное, отрицательное и нулевое значение.

Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю, например O_2^0 , Fe^0 , S^0 .

Металлы в соединениях имеют только положительную степень окисления.

Неметаллы в соединениях имеют положительную и отрицательную степень окисления.

Элементы могут иметь *постоянную* или *переменную* степень окисления.

Запомните! Эти элементы в соединениях обычно имеют постоянную степень окисления:

H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ag	+1
Mg, Ca, Sr, Ba	+2
Al	+3
O	-2
F	-1

Другие элементы имеют в соединениях переменную степень окисления.

* Другие аллотропные модификации углерода — карбин и фуллерены.

Например, некоторые металлы с переменной степенью окисления:

Cu, Hg	+1, +2
Fe, Co, Ni	+2, +3
Mn	+2, +4, +6, +7
Cr	+2, +3, +6

Неметаллы обычно имеют переменную степень окисления, например:

C, Si	-4, +2, +4
N, P, As	-3, +3, +5
S, Se	-2, +4, +6
Cl, Br, I	-1, +1, +3, +5, +7

Максимальная степень окисления элемента обычно равна номеру группы, в которой находится данный элемент в периодической системе.

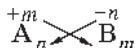
Молекула вещества *нейтральна*. Это означает, что *алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в соединении равна нулю*.

Степень окисления всех атомов в соединении можно найти по формуле вещества. Например, степень окисления серы S в молекуле $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ можно найти следующим образом. Степень окисления кислорода O равна -2, степень окисления алюминия Al равна +3. Обозначим степень окисления серы через x . Составим уравнение для суммы степеней окисления: $2(+3) + 3 \cdot x + 12(-2) = 0$. Числа 2, 3 и 12 показывают число атомов Al, S и O в молекуле $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Решаем это уравнение относительно x :

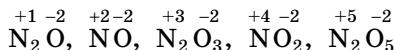
$$\begin{aligned} +6 + 3x - 24 &= 0; \\ 3x &= +24 - 6; \\ 3x &= +18; \\ x &= +6. \text{ Значит, ст. ок. S} = +6. \end{aligned}$$

Соединение, которое состоит из атомов двух элементов, называется бинарным. Если известна степень окисления элементов, можно написать химическую формулу бинарного соединения.

Пусть A и B — символы химических элементов, а $+m$ и $-n$ — степени окисления этих элементов. Тогда химическая формула соединения имеет вид:



Например, степень окисления азота в соединениях с кислородом может быть равна +1, +2, +3, +4, +5. Химические соединения азота с кислородом имеют следующие формулы:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое степень окисления?
2. Какие значения может принимать степень окисления?
3. Чему равна степень окисления элементов в простых веществах?
4. Как найти степень окисления элемента в сложном веществе?
5. Чему обычно равна максимальная степень окисления элемента в соединении?
6. Какую степень окисления (положительную или отрицательную) могут иметь металлы и неметаллы в соединениях?

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

Атомно-молекулярная теория (учение об атомах и молекулах) была создана работами многих ученых из разных стран. Основные положения этой теории разработал русский ученый М. В. Ломоносов. В дальнейшем атомно-молекулярную теорию развивали французские ученые А. Лавуазье, Ж. Л. Пруст, Ж. Л. Гей-Люссак, английский ученый Дж. Дальтон, итальянский ученый А. Авогадро и многие другие.

Ломоносов Михаил Васильевич (1711–1765).

Гениальный первый русский ученый-естествоиспытатель, поэт, художник, великий просветитель и организатор науки.

Известны работы Ломоносова в области астрономии, геологии, минералогии, электричества, оптики и др. Много работ великого ученого посвящено географии, истории, литературе. Любимой областью его исследований была химия и особенно теоретическая, или, как ее называл сам Ломоносов, физическая химия. Корпускулярная теория, молекулярно-кинетическая теория теплоты, учение о сохранении вещества и движения — основные положения теоретической химии и физики того времени.

В знаменитом «Слове о пользе химии» он сформулировал задачи химии и изложил основы естествонаучного мировоззрения. По плану самого Ломоносова было построено первое в России исследовательское учреждение — первая химическая лаборатория. По инициативе Ломоносова в 1755 г. был основан Московский университет, который теперь носит его имя.

Член Российской академии наук.

Лавуазье Антуан Лоран (1743–1794).

Французский естествоиспытатель, один из основоположников современной химии. Систематически применял в химических исследованиях количественные методы. Выяснил роль кислорода в процессах горения, окисления и дыхания (1772–1777), чем опроверг теорию флогистона. Внес большой вклад в становление термохимии. Лавуазье руководил разработкой химической номенклатуры, написал классический труд «Начальный учебник химии» (1789).

Пруст Жозеф Луи (1754–1826).

Французский химик, член Парижской академии наук.

Самым выдающимся научным достижением Пруста стало открытие *закона постоянства состава*. Пруст занимался исследованием свойств и состава

соединений различных металлов — олова, меди, железа, никеля и др. Пруст показал также, что различные оксиды одного и того же металла имеют вполне определенный состав, который меняется скачкообразно. Исследование состава различных оксидов металлов, а также их хлоридов и сульфидов, выполненное в 1797–1809 гг., послужило основой для открытия им закона постоянных отношений.

Гей-Люссак Жозеф Луи (1778–1850).

Французский химик и физик, научные работы относятся к различным областям химии.

Независимо от Дж. Дальтона открыл закон (1802), устанавливающий количественные соотношения между степенью расширения газов и температурой при постоянном давлении, а также закон объемных отношений (законы Гей-Люссака) (1808).

Иностранный почетный член Петербургской академии наук (с 1829 г.).

Дальтон Джон (1766–1844).

Английский химик и физик, член Лондонского королевского общества.

Открыл три закона, составивших сущность его физической атомистики газовых смесей: парциальных давлений газов, зависимости расширения газов при постоянном давлении от температуры (независимо от Ж. Л. Гей-Люссака) и зависимости растворимости газов от их парциальных давлений. Теоретически предсказал и открыл *закон кратных отношений*. Составил первую таблицу относительных атомных масс водорода, азота, углерода, серы и фосфора, приняв за единицу атомную массу водорода. Член многих академий наук и научных обществ.

Основные положения атомно-молекулярной теории:

- 1) все вещества состоят из молекул, атомов или ионов;
- 2) атомы и молекулы находятся в непрерывном движении. С увеличением температуры скорость движения атомов и молекул увеличивается;
- 3) между молекулами в веществе существуют силы взаимного притяжения и отталкивания*.

2.2. АТОМНАЯ ЕДИНИЦА МАССЫ. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА

Атомы разных элементов и молекулы разных веществ отличаются своими размерами и массой.

Массы атомов химических элементов (m) очень малы — порядка 10^{-27} – 10^{-25} кг. Проводить расчеты с такими числами неудобно. На практике используют относительные значения атомных и молекулярных масс.

Для выражения массы атомов и молекул используют специальную единицу, которая называется атомной единицей массы.

*Атомная единица массы (а. е. м.) равна 1/12 части массы атома углерода $^{12}\text{C}^{**}$.*

* Характер движения атомов и молекул, а также силы взаимодействия между молекулами изучают в курсе физики.

** 12 — относительная атомная масса углерода.

Масса атома углерода $^{12}\text{C}^*$ равна $1,99268 \cdot 10^{-26}$ кг, следовательно,

$$1 \text{ а. е. м.} = \frac{1}{12} m(\text{C}) = \frac{1,99268 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{12} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cong 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Относительной атомной массой A_r^* химического элемента Э называется отношение массы атома данного элемента к атомной единице массы:

$$A_r(\text{Э}) = \frac{m(\text{Э})}{1 \text{ а. е. м.}}.$$

Например, абсолютная масса атома фтора $m(\text{F})$ равна $3,15481 \cdot 10^{-26}$ кг, следовательно, относительная атомная масса фтора:

$$A_r(\text{F}) = \frac{3,15481 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 18,9984 \cong 19.$$

Относительная атомная масса элемента $A_r(\text{Э})$ — это число, которое показывает, во сколько раз абсолютная масса атома данного элемента больше атомной единицы массы.

Относительной молекулярной массой M_r вещества X называется отношение абсолютной массы одной молекулы данного вещества к атомной единице массы.

Значения A_r известны для каждого элемента и указаны в периодической таблице химических элементов.

$$M_r(X) = \frac{m(X)}{1 \text{ а. е. м.}}.$$

Например, абсолютная масса одной молекулы воды $m(\text{H}_2\text{O})$ равна $29,9738 \times 10^{-27}$ кг, следовательно, относительная молекулярная масса воды:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{29,9738 \cdot 10^{-27}}{1,6606 \cdot 10^{-27}} = 18,015 \cong 18.$$

Относительная молекулярная масса вещества M_r — это число, которое показывает, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше атомной единицы массы.

Значение M_r для соединения находят суммированием относительных атомных масс элементов, которые входят в состав этого соединения.

Найдем, например, $M_r(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$:

$$\begin{aligned} M_r(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) &= 2A_r(\text{Al}) + 3A_r(\text{S}) + 12A_r(\text{O}) = \\ &= 2 \cdot 27 + 3 \cdot 32 + 12 \cdot 16 = 54 + 96 + 192 = 342. \end{aligned}$$

2.3. РАСЧЕТ МАССОВОЙ ДОЛИ (%) ЭЛЕМЕНТА В ДАННОМ СОЕДИНЕНИИ ПО ЕГО ФОРМУЛЕ

Количественный состав вещества выражается массовой долей каждого элемента, который входит в данное вещество.

* Индекс r внизу означает «относительный», от английского слова relative.

Массовая доля элемента в соединении ω — это отношение массы данного элемента $m(\text{Э})$ в этом соединении к массе соединения m .

По формуле вещества можно вычислить массовую долю каждого химического элемента в этом веществе.

$$\omega = \frac{m(\text{Э})}{m}.$$

ω обычно выражается в процентах (%):

$$\omega = \frac{m(\text{Э})}{m} \cdot 100\%.$$

Массовый состав вещества показывает, какую долю (%) от массы всей молекулы составляет масса каждого элемента.

Если известен массовый состав вещества, можно найти химическую формулу этого вещества.

Пример 2.1. Найти формулу вещества, которое имеет следующий массовый состав: $\omega(\text{Na}) = 43,4\%$, $\omega(\text{C}) = 11,3\%$, $\omega(\text{O}) = 45,3\%$.

Решение. Запишем формулу вещества как $\text{Na}_x\text{C}_y\text{O}_z$, где x , y , z — неизвестное число атомов элементов Na, C и O в молекуле вещества.

Задача решается следующим образом:

$$x:y:z = \frac{43,4}{23} : \frac{11,3}{12} : \frac{45,3}{16},$$

где $A_r(\text{Na}) = 23$, $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{O}) = 16$.

$$x:y:z = 1,88:0,94:2,83.$$

Числа x , y , z — это число атомов, следовательно, они должны быть целыми числами, поэтому разделим каждое число в полученном равенстве на наименьшее число (0,94):

$$x:y:z = \frac{1,88}{0,94} : \frac{0,94}{0,94} : \frac{2,83}{0,94} = 2:1:3.$$

Следовательно, $x = 2$, $y = 1$, $z = 3$, а формула вещества Na_2CO_3 .

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что показывает химическая формула вещества?
2. Определите качественный и количественный состав мела, который имеет химическую формулу CaCO_3 .
3. Найдите химическую формулу вещества $\text{Fe}_x\text{Cl}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, которое имеет следующий массовый состав: $\omega(\text{Fe}) = 20,70\%$, $\omega(\text{Cl}) = 39,37\%$, $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 39,93\%$.

2.4. КОЛИЧЕСТВО ВЕЩЕСТВА. МОЛЬ. МОЛЯРНАЯ МАССА ВЕЩЕСТВА

Вещество состоит из частиц: молекул, атомов или ионов. Эти частицы называют структурными единицами вещества. Количественные характеристики вещества даны в таблице 2.1.

Единицей измерения количества вещества n в Международной системе единиц (СИ) является моль.

Таблица 2.1

**Обозначения и единицы измерения
количественных характеристик вещества**

Характеристика вещества	Обозначение	Единица измерения
Масса	m	кг, г
Объем	V	м ³ , л
Число частиц	N	Безразмерная
Количество	n	Моль

Моль — это такое количество вещества, которое содержит столько структурных единиц (атомов, молекул, ионов), сколько атомов содержится в углероде ¹²C массой 0,012 кг.

Число атомов в 0,012 кг углерода равно $6,02 \cdot 10^{23}$, следовательно, моль — это такое количество вещества, которое содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (атомов, молекул, ионов).

Число структурных единиц в 1 моль вещества называется *постоянной Авогадро* и обозначается N_A :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Например, вода (H₂O) количеством 1 моль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H₂O. Соль (NaCl) в количестве 1 моль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов Na⁺ и $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов Cl⁻.

Количество вещества n можно определить как отношение числа структурных единиц N в этом количестве вещества к постоянной Авогадро:

$$n = \frac{N}{N_A}.$$

Пример 2.2. Дано $12,04 \cdot 10^{25}$ молекул кислорода O₂. Определить количество вещества O₂.

Решение.

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{12,04 \cdot 10^{25}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 200 \text{ моль}.$$

Молярная масса вещества M — это отношение массы вещества m к количеству этого вещества n :

$$M = \frac{m}{n}, \text{ кг/моль, г/моль}.$$

Единицей молярной массы является килограмм на моль, но в химии обычно используют единицу «грамм на моль».

Значение молярной массы в г/моль численно равно относительной атомной массе данного элемента или относительной молекулярной массе данного вещества. Например:

$$A_r(\text{S}) = 32, \quad M(\text{S}) = 32 \text{ г/моль};$$

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль};$$

$$M_r(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342, \quad M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342 \text{ г/моль}.$$

2.5. ЗАКОН АВОГАДРО. МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ ГАЗА ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В равных объемах различных газов при одинаковых внешних условиях (температура T , давление P) содержится одинаковое число молекул (закон Авогадро).

Авогадро Амедео (1776–1856).

Итальянский физик и химик, член Туринской академии наук. Научные работы относятся к различным областям физики и химии. Заложил основы молекулярной теории.

Результаты работ Авогадро по молекулярной теории были признаны в 1860 г. на I Международном конгрессе химиков в Карлсруэ. Открыл закон, который получил его имя (закон Авогадро). Именем Авогадро названа также универсальная постоянная — величина, численно равная количеству структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов и других в 1 моль). Создал метод определения молекулярных масс и вычислил атомные массы кислорода, углерода, азота, хлора и ряда других элементов. Установил количественный атомный состав молекул многих веществ.

Из закона Авогадро вытекает следствие: *равные количества любых газов при одинаковых внешних условиях (T , P) занимают равные объемы.*

Температура 273 К и давление $1,013 \cdot 10^5$ Па приняты за нормальные условия (н. у.).

Объем газа количеством 1 моль называют молярным объемом.

Молярный объем газа V_M — это отношение объема газа V к количеству вещества n в этом объеме:

$$V_M = \frac{V}{n}.$$

Молярный объем газа при нормальных условиях равен 22,4 л.

$$V_M = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль} = 22,4 \text{ л/моль}.$$

V_M широко используют при химических расчетах. Если известен объем газа V , то можно определить количество вещества n в этом объеме, и наоборот — по количеству вещества n можно найти объем газа V :

$$n = \frac{V}{V_M} \Rightarrow V = V_M \cdot n.$$

Таким образом, количественные характеристики вещества связаны соотношением

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_M} \quad .$$

(только для газов)

Пример 2.3. Определить массу: а) 2,5 моль водорода H_2 ; б) 6 л оксида углерода (IV) CO_2 (н. у.); в) 10^{20} молекул хлора Cl_2 .

Решение.

1. $M = \frac{m}{n} \Rightarrow m = M \cdot n$; $M_r(\text{H}_2) = 2 \Rightarrow M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}$; $m(\text{H}_2) = 2 \cdot 2,5 = 5 \text{ г}$.

2. $M = \frac{m}{n} \Rightarrow m = M \cdot n$; $n = \frac{V}{V_M} \Rightarrow m = \frac{M \cdot V}{V_M}$; при н. у. $V_M = 22,4 \text{ л/моль}$;
 $M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44 \Rightarrow M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль}$; $m(\text{CO}_2) = 44 \cdot 6/22,4 = 11,8 \text{ г}$.

$$3. \quad n = \frac{N}{N_A}; \quad M = \frac{m}{n} \Rightarrow m = M \cdot n = \frac{M \cdot N}{N_A}; \quad M_r(\text{Cl}_2) = 35,5 \cdot 2 = 71 \Rightarrow M(\text{Cl}_2) = 71 \text{ г/}$$

моль; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль, $m = 71 \cdot 10^{20} / 6,02 \cdot 10^{23} = 1,18 \cdot 10^{-2}$ г.

По закону Авогадро можно определить молярную массу $M(X)$ неизвестного газа X из измеренной относительной плотности D_B этого газа по другому (известному) газу B :

$$M(X) = D_B \cdot M(B) \quad (P, T = \text{const}).$$

Наиболее часто используют относительную плотность газа по водороду D_{H_2} или относительную плотность газа по воздуху $D_{\text{возд}}$, которые находят из опыта:

$$M(X) = D_{\text{H}_2} \cdot M(\text{H}_2) = 2D_{\text{H}_2};$$

$$M(X) = D_{\text{возд}} \cdot M(\text{возд.}) = 29D_{\text{возд}}.$$

Пример 2.4. Вычислить молярную массу газа, если его относительная плотность по воздуху равна 1,66.

Решение.

$$M(X) = 29 \cdot D(X/\text{возд.});$$

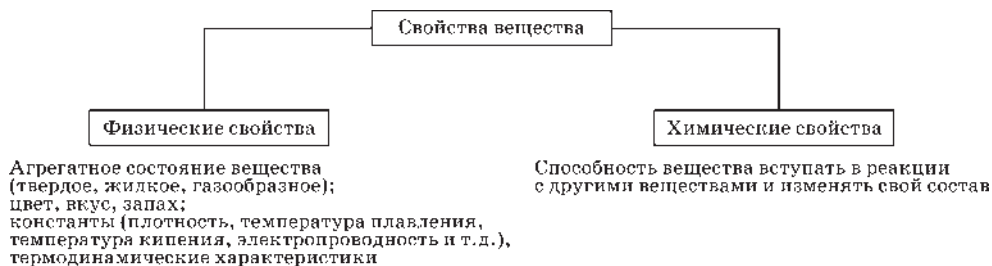
$$M(X) = 29 \cdot 1,66 = 48,14 \text{ г/моль.}$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

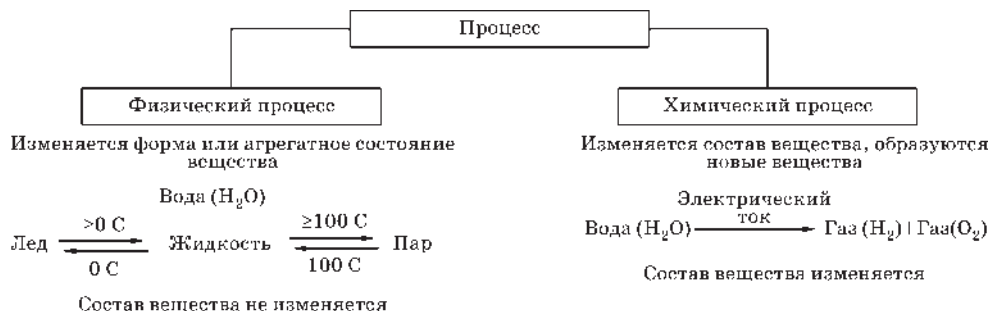
1. Сформулируйте закон Авогадро.
2. Почему жидкости и твердые вещества не подчиняются закону Авогадро?
3. Почему при одинаковых внешних условиях разные газы количеством 1 моль занимают одинаковые объемы, а разные жидкости количеством 1 моль занимают разные объемы?
4. Как перейти от объема газа к его количеству и наоборот?
5. Что означают эти записи: $D_{\text{H}_2}(\text{N}_2) = 14$; $D_{\text{H}_2}(\text{CO}_2) = 22$; $D_{\text{возд}}(\text{CH}_4) = 0,55$; $D_{\text{возд}}(\text{NO}) = 1,03$?

2.6. ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ. ХИМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ ВЕЩЕСТВА

Каждое вещество имеет определенные физические и химические свойства.



С веществами могут происходить разные изменения или процессы.



Химический процесс = химическая реакция.

Химическая реакция — это процесс превращения одних веществ в другие.

Химические реакции сопровождаются физическими эффектами: в результате реакции выделяется или поглощается энергия, изменяется цвет, выделяется газ, образуется осадок.

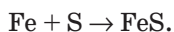
Реагенты (исходные вещества) — это вещества, которые реагируют.

Продукты реакции (конечные вещества) — это новые вещества, которые образуются в результате химической реакции.

Реагенты \rightarrow продукты реакции.

Химическую реакцию записывают в виде уравнения химической реакции. В левой части уравнения пишут формулы реагентов, а в правой — формулы продуктов реакции. Левую и правую части соединяют стрелкой (\rightarrow) и получают схему химической реакции.

Например, железо реагирует с серой и дает сульфид железа (II). Уравнение реакции



В 1748–1756 гг. русский ученый М. В. Ломоносов открыл и на опыте доказал закон сохранения массы*: *масса реагентов равна массе продуктов реакции.*

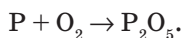
Закон сохранения массы объясняется атомно-молекулярной теорией: в ходе химической реакции происходит только перегруппировка атомов, но число атомов и масса каждого атома остаются постоянными.

При химической реакции число атомов каждого элемента не изменяется.

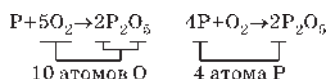
Если в схеме реакции число атомов элемента в левой части не равно числу атомов элемента в правой части, то расставляют коэффициенты, чтобы уравнивать число атомов каждого элемента.

Расставить (поставить) коэффициенты = уравнивать.

Например, схема реакции:

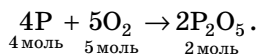


Расставляем коэффициенты:



* Независимо от М. В. Ломоносова закон сохранения массы был открыт также французским ученым А. Л. Лавуазье в 1785 г.

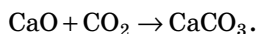
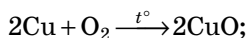
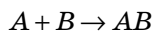
Уравнение реакции записывается так:



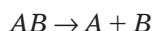
2.7. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В зависимости от изменения числа и состава реагентов и продуктов химические реакции можно разделить на четыре типа.

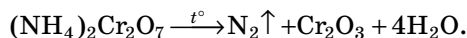
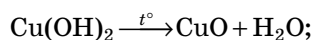
1. *Реакции соединения* — реакции, в результате которых из нескольких веществ образуется одно новое вещество:



2. *Реакции разложения* — реакции, в результате которых из одного вещества образуется несколько новых веществ:

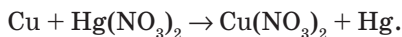
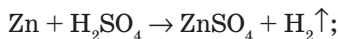
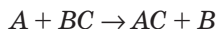


Реакции разложения обычно идут при нагревании (t°):

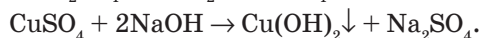
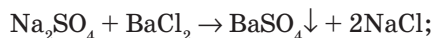
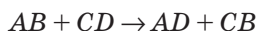


Символ \uparrow обозначает выделение газообразного вещества (выделяется газ).

3. *Реакции замещения* — реакции, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов в молекуле сложного вещества:



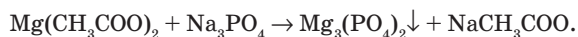
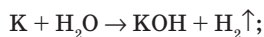
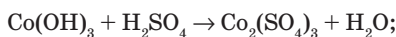
4. *Реакции обмена* — реакции, в результате которых молекулы двух сложных веществ обмениваются своими составными частями:



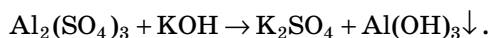
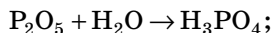
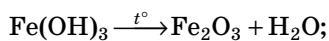
Символ \downarrow обозначает, что в результате реакции получается нерастворимое вещество — осадок (выпадает осадок).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сформулируйте закон сохранения массы. Как химическая реакция подчиняется этому закону?
2. Как атомно-молекулярная теория объясняет закон сохранения массы?
3. Расставьте коэффициенты и укажите тип реакции:



4. Уравняйте и укажите тип реакции:

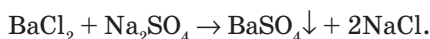


2.8. РАСЧЕТЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМ

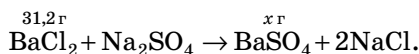
Химическое уравнение — изображение реакции при помощи химических формул. При решении задач с химическими процессами надо написать уравнение реакции, расставить коэффициенты и после этого переходить к вычислениям.

Пример 2.5. Определить массу сульфата бария BaSO_4 , которая образуется в результате реакции хлорида бария BaCl_2 массой 31,2 г с сульфатом натрия Na_2SO_4 .

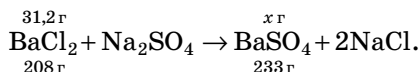
Решение. Составляем уравнение реакции и расставляем коэффициенты:



Над уравнением реакции записываем массу BaCl_2 и через x обозначаем массу BaSO_4 , которую надо определить:



Находим молярные массы BaCl_2 и BaSO_4 : $M(\text{BaCl}_2) = 208 \text{ г/моль}$, $M(\text{BaSO}_4) = 233 \text{ г/моль}$. По уравнению реакции из 1 моль BaCl_2 массой 208 г ($m = M \cdot n = 208 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 208 \text{ г}$) образуется 1 моль BaSO_4 массой 233 г ($m = M \cdot n = 233 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 233 \text{ г}$). Запишем значения масс под уравнением реакции:



Получим пропорцию

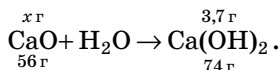
$$\frac{31,2}{208} = \frac{x}{233},$$

откуда

$$x = \frac{31,2 \cdot 233}{208} = 34,95 \text{ г BaSO}_4.$$

Пример 2.6. Какую массу оксида кальция надо взять для получения гидроксида кальция массой 3,7 г?

Решение. Составляем уравнение реакции, расставляем коэффициенты.

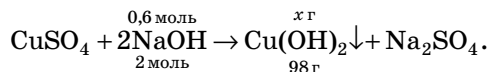


Над уравнением записываем значения масс $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaO (x г). Находим молярные массы: $M(\text{CaO}) = 56 \text{ г/моль}$; $M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74 \text{ г/моль}$.

$$\frac{x}{56} = \frac{3,7}{74}, \quad x = \frac{56 \cdot 3,7}{74} = 2,8 \text{ г CaO}.$$

Пример 2.7. Определить массу осадка, который образуется в результате взаимодействия сульфата меди (II) с гидроксидом натрия количеством 0,6 моль.

Решение. Составляем уравнение реакции, расставляем коэффициенты. Осадок — это $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Обозначим его массу через x г:

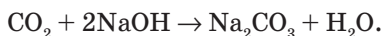


Из уравнения реакции видно, что из 2 моль NaOH образуется 1 моль $\text{Cu}(\text{OH})_2$ массой 98 г ($m = M \cdot n = 98 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 98 \text{ г}$).

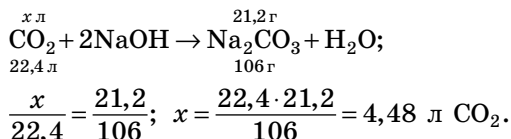
$$\frac{0,6}{2} = \frac{x}{98}, \quad x = \frac{0,6 \cdot 98}{2} = 29,4 \text{ г } \text{Cu}(\text{OH})_2.$$

Пример 2.8. Какой объем оксида углерода (IV) CO_2 (н. у.) надо взять для реакции с гидроксидом натрия NaOH , чтобы получить карбонат натрия Na_2CO_3 массой 21,2 г?

Решение. Составляем уравнение реакции и расставляем коэффициенты:

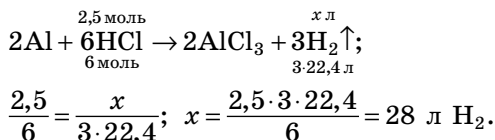


Обозначим объем CO_2 через x л. Из уравнения реакции видно, что 1 моль CO_2 , который при н. у. занимает объем 22,4 л, дает 1 моль Na_2CO_3 массой 106 г.

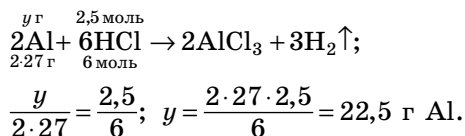


Пример 2.9. Какой объем водорода (н. у.) образуется при взаимодействии алюминия с хлороводородной кислотой HCl количеством 2,5 моль? Достаточно ли алюминия массой 25 г для этой реакции?

Решение. Составляем уравнение реакции, расставляем коэффициенты:



Определим массу алюминия (y г), которая нужна для реакции с 2,5 моль HCl :



Таким образом, на реакцию требуется 22,5 г Al , следовательно, после реакции останется $25 - 22,5 = 2,5$ г алюминия. Алюминий в задаче дан в избытке. Избыток составляет 2,5 г.

ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сложные неорганические вещества по составу и химическим свойствам можно разделить на четыре класса: оксиды, основания, кислоты, соли:

- оксиды — Na_2O , Al_2O_3 , CaO , CO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 ;
- основания — NaOH , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, KOH ;
- кислоты — HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_2S ;
- соли — NaCl , CaCO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, KHCO_3 , CuOHCl .

Более полная классификация сложных веществ показана на рисунке 3.1.

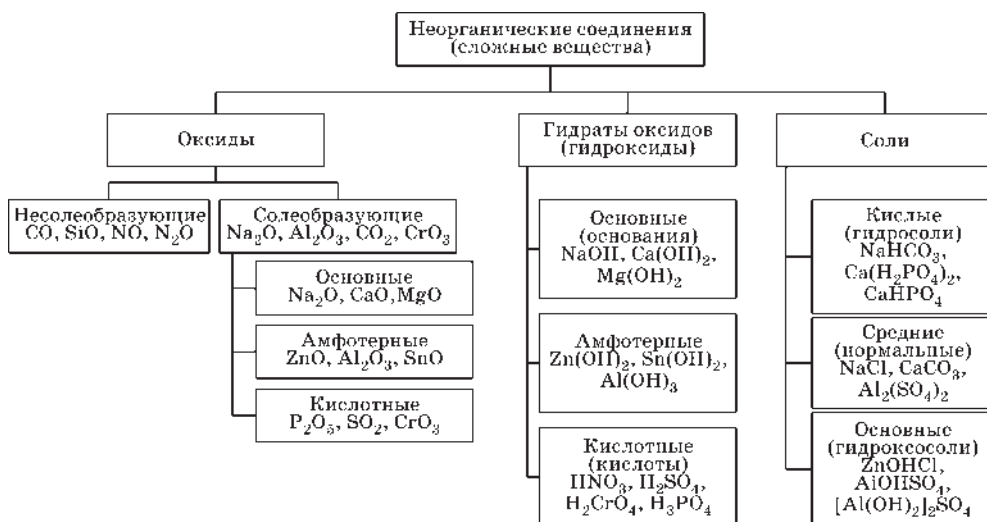


Рис. 3.1

Классификация неорганических соединений

Рассмотрим состав, свойства и способы получения оксидов, оснований, кислот и солей.

3.1. ОКСИДЫ

Оксиды — это сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов кислорода в степени окисления -2 и атомов другого элемента — металла или неметалла.

Общая формула оксидов:



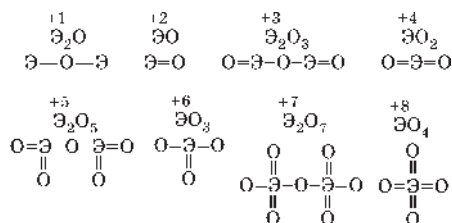
где Э — элемент, который образует оксид; $+n$ — степень окисления элемента; О — кислород; -2 — степень окисления кислорода.

По составу оксиды делят на две группы: оксиды металлов и оксиды неметаллов.

Графические формулы оксидов

Графическая формула показывает связи между атомами в молекуле. Число связей, которые соединяют атом с другими атомами, равно абсолютной величине степени окисления этого атома. Например, степень окисления кислорода -2 значит, что кислород образует две связи, поэтому в графических формулах кислород соединяется с другими атомами двумя линиями ($=\text{O}$ или $-\text{O}-$).

Оксиды со степенью окисления элемента от $+1$ до $+8$ имеют следующие графические формулы:



Название оксида

Название оксида состоит из слова «оксид» и названия элемента (оксид *чего?*). Если элемент имеет переменную степень окисления и образует несколько оксидов, то в скобках пишут степень окисления элемента. Например:

- Na_2O — оксид натрия;
- ZnO — оксид цинка;
- Al_2O_3 — оксид алюминия;
- Ag_2O — оксид серебра;
- $\overset{+4}{\text{SO}}_2$ — оксид серы (IV);
- $\overset{+6}{\text{SO}}_3$ — оксид серы (VI);
- $\overset{+2}{\text{Fe}}\text{O}$ — оксид железа (II);
- $\overset{+3}{\text{Fe}}_2\text{O}_3$ — оксид железа (III).

Свойства оксидов

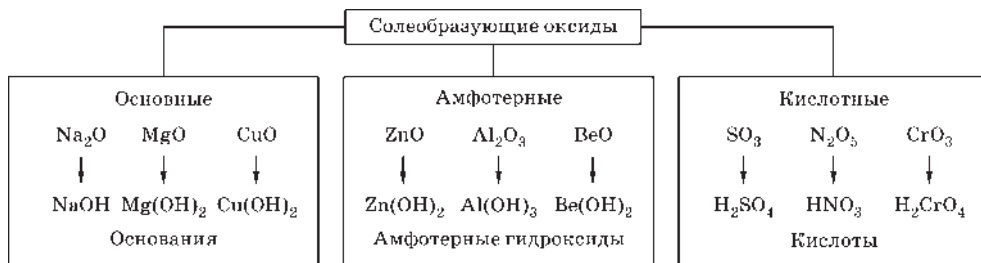
Физические свойства. Оксиды могут быть твердыми, жидкими или газообразными. Например, Na_2O , CuO , SiO_2 , P_2O_5 — твердые вещества; N_2O_3 , Cl_2O_7 — жидкие вещества; CO_2 , SO_2 — газообразные вещества (газы).

Классификация оксидов. По химическим свойствам оксиды делят на солеобразующие и несолеобразующие.

Солеобразующие оксиды — это такие оксиды, которые при реакциях с кислотами и основаниями образуют соли, например K_2O , CuO , SO_3 , N_2O_5 .

Несолеобразующие оксиды — это оксиды, которые не образуют солей, например CO , N_2O , NO .

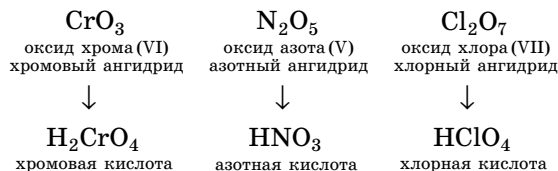
Солеобразующие оксиды делят на основные, кислотные и амфотерные:



Основные оксиды — это оксиды металлов, которым соответствуют основания (гидроксиды). Обычно степень окисления металла равна +1, +2:



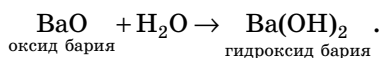
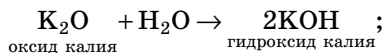
Кислотные оксиды (ангидриды кислот) — это оксиды, которым соответствуют кислоты. Кислотными оксидами являются все оксиды неметаллов, а также оксиды металлов в высших степенях окисления (+5, +6, +7, +8):



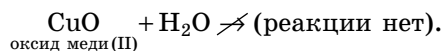
Химические свойства основных оксидов

1. Реакция с водой. Некоторые основные оксиды реагируют с водой и образуют растворимые в воде основания — щелочи. С водой реагируют оксиды следующих металлов: Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba:

Основной оксид + вода → основание (щелочь)

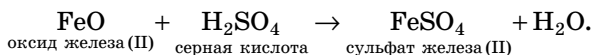


Основные оксиды других металлов не реагируют с водой:



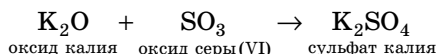
2. Реакция с кислотами. Основные оксиды реагируют с кислотами и дают соль и воду:

Основной оксид + кислота → соль + вода

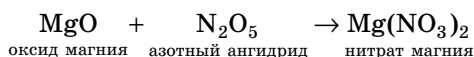


3. Реакция с кислотными оксидами. Основные оксиды реагируют с кислотными оксидами и дают соли:

Основной оксид + кислотный оксид → соль



Кислотному оксиду (ангидриду) SO_3 соответствует серная кислота H_2SO_4 , поэтому образуется соль серной кислоты (кислотный остаток SO_4^{2-}).

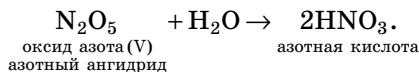
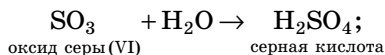


Кислотному оксиду (ангидриду) N_2O_5 соответствует азотная кислота HNO_3 , поэтому образуется соль азотной кислоты (кислотный остаток NO_3^-).

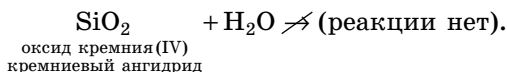
Химические свойства кислотных оксидов

1. Реакция с водой. Кислотные оксиды (ангидриды кислот) реагируют с водой и дают кислоты:

Кислотный оксид + вода → кислота

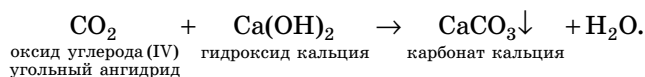


Некоторые кислотные оксиды не реагируют с водой, например:



2. Реакция с основаниями. Кислотные оксиды (ангидриды кислот) реагируют с основаниями и дают соль и воду:

Кислотный оксид + основание → соль + вода



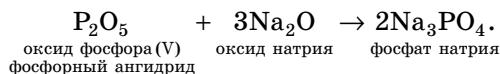
Кислотному оксиду CO_2 соответствует угольная кислота H_2CO_3 (кислотный остаток CO_3^{2-}), поэтому образуется соль угольной кислоты.



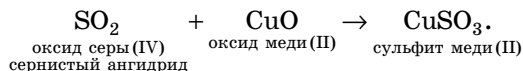
Кислотному оксиду N_2O_3 соответствует азотистая кислота HNO_2 (кислотный остаток NO_2^-), поэтому образуется соль азотистой кислоты.

3. Реакция с основными оксидами. Кислотные оксиды реагируют с основными оксидами и дают соли:

Кислотный оксид + основной оксид → соль



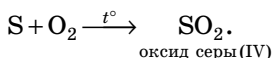
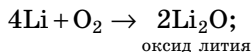
Кислотному оксиду P_2O_5 соответствует фосфорная кислота H_3PO_4 (кислотный остаток PO_4^{3-}), поэтому образуется соль фосфорной кислоты.



Кислотному оксиду SO_2 соответствует сернистая кислота H_2SO_3 (кислотный остаток SO_3^{2-}), поэтому образуется соль сернистой кислоты.

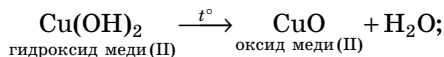
Получение оксидов

1. Реакция простых веществ с кислородом:

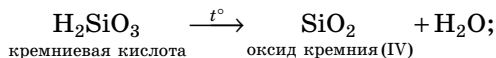


2. Реакции разложения сложных веществ при нагревании:

а) нерастворимых оснований



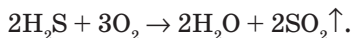
б) некоторых кислот



в) некоторых солей



3. Взаимодействие сложных веществ с кислородом.



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

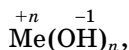
1. Какие вещества называют оксидами?
2. Дайте названия и напишите графические формулы следующих оксидов: оксид серы (IV), оксид алюминия, оксид фосфора (V), оксид марганца (VII).
3. Назовите известные вам несолеобразующие оксиды.
4. Приведите примеры основных оксидов и соответствующих им оснований.
5. Приведите примеры кислотных оксидов и соответствующих им кислот.

- Докажите реакциями основной характер следующих оксидов: оксида магния, оксида железа (II), оксида калия.
- Докажите реакциями кислотный характер следующих оксидов: оксида серы (VI), оксида углерода (IV), оксида хрома (VI), оксида азота (V).
- Напишите уравнения реакций получения следующих оксидов: FeO , SiO_2 , CO_2 , MgO .

3.2. ОСНОВАНИЯ

Основания — это сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов металла* и гидроксогрупп OH^- .

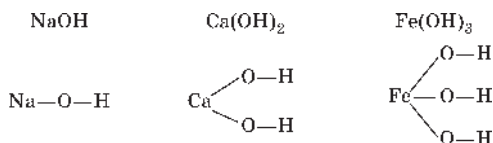
Общая формула оснований:



где Me — металл.

Число гидроксогрупп в молекуле основания численно равно степени окисления металла, например $\overset{+1}{\text{Li}}\text{OH}$, $\overset{+2}{\text{Mg}}(\text{OH})_2$, $\overset{+3}{\text{Al}}(\text{OH})_3$.

Графические формулы оснований имеют вид:



Название оснований

Название основания состоит из слова «гидроксид» и названия металла (гидроксид чего?). Если металл имеет переменную степень окисления и образует два основания, то в скобках пишут степень окисления металла, например:

- LiOH — гидроксид лития;
- $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — гидроксид цинка;
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ — гидроксид алюминия;
- $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — гидроксид бария;
- $\overset{+3}{\text{Ni}}(\text{OH})_3$ — гидроксид никеля (III);
- $\overset{+2}{\text{Ni}}(\text{OH})_2$ — гидроксид никеля (II);
- $\overset{+2}{\text{Cu}}(\text{OH})_2$ — гидроксид меди (II);
- $\overset{+1}{\text{Cu}}\text{OH}$ — гидроксид меди (I).

Свойства оснований

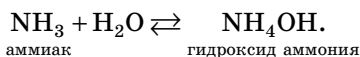
Все основания делят на две группы: растворимые и нерастворимые в воде.

Растворимые в воде основания — это щелочи: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Нерастворимые в воде основания — все остальные, например $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (см. Приложение 3).

* Исключение NH_4OH (гидроксид аммония). Это основание не содержит атомов металла.

Физические свойства. Основания являются твердыми веществами. Только одно основание — гидроксид аммония, NH_4OH , представляет собой раствор газа NH_3 в воде:



Растворы щелочей — мыльные на ощупь.

Химические свойства

1. Цвет индикаторов в щелочной среде. *Индикаторы* — это сложные органические вещества, которые имеют разный цвет в зависимости от характера среды. Растворы щелочей окрашивают индикаторы: лакмус — в синий, фенолфталеин — в малиновый, метилоранж — в желтый цвет (табл. 3.1).

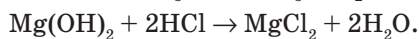
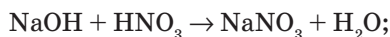
Таблица 3.1

Цвет индикаторов в различных средах

Индикатор	Цвет индикатора		
	в растворе кислоты (кислая среда)	в воде (нейтральная среда)	в растворе щелочи (щелочная среда)
Лакмус	Красный	Фиолетовый	Синий
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый
Метилоранж	Красный	Оранжевый	Желтый

2. Реакция с кислотами. Основания реагируют с кислотами и дают соль и воду:

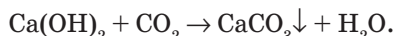
Основание + кислота → соль + вода



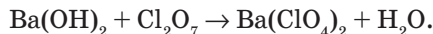
Реакция основания с кислотой называется реакцией нейтрализации.

3. Реакция с кислотными оксидами. Основания реагируют с кислотными оксидами (ангидридами кислот) и дают соль и воду:

Кислотный оксид + основание → соль + вода



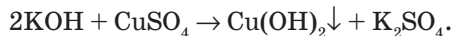
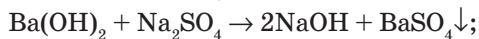
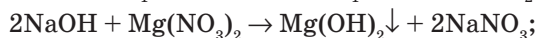
Кислотному оксиду CO_2 соответствует угольная кислота H_2CO_3 (кислотный остаток CO_3^{2-}), поэтому образуется соль этой кислоты.



Кислотному оксиду Cl_2O_7 соответствует хлорная кислота HClO_4 (кислотный остаток ClO_4^-), поэтому образуется соль этой кислоты.

4. Реакция с солями. Щелочи реагируют с растворимыми солями и дают новую соль и новое основание. В результате реакции нужно получить осадок (нерастворимое в воде вещество):

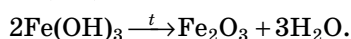
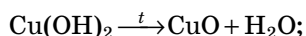
Основание₁ (щелочь) + соль₁ → основание₂ + соль₂



(Эту реакцию используют для получения нерастворимых оснований.)

5. Реакция разложения нерастворимых оснований. Нерастворимые основания при нагревании разлагаются и дают основные оксиды и воду:

Основание \xrightarrow{t} основной оксид + вода



Растворимые основания (щелочи) разлагаются только при очень высоких температурах.

Получение оснований

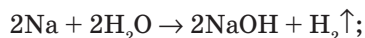
Растворимые и нерастворимые основания получают разными способами (методами).

Растворимые основания (щелочи) можно получить следующими способами.

1. Реакция металла с водой.

С водой реагируют только металлы, которым соответствуют растворимые основания: Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba:

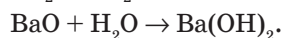
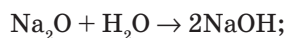
Металл + вода \rightarrow щелочь + водород



Символ \uparrow обозначает вещество, которое выделяется в виде газа.

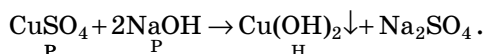
2. Реакция основного оксида с водой. С водой реагируют оксиды, которым соответствуют растворимые основания: Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O, CaO, SrO, BaO:

Основной оксид + вода \rightarrow щелочь



3. Электролиз растворов солей. Этот способ применяют в промышленности (см. п. 8.6).

Нерастворимые в воде основания получают по реакции соли со щелочью. Для этой реакции нужно взять растворимую соль (Р) и щелочь; в результате реакции получаются новая растворимая соль (Р) и нерастворимое основание (Н) (см. Приложение 3).



Символ \downarrow обозначает вещество, которое выпадает в осадок.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

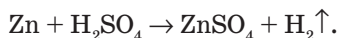
1. Какие соединения называют основаниями?
2. Дайте названия и напишите графические формулы следующих оснований: Mg(OH)₂, Fe(OH)₃, Ca(OH)₂, LiOH. Какие из них растворимы в воде?
3. Какой цвет имеют индикаторы (лакмус, фенолфталеин, метилоранж) в растворах щелочей?

4. С какими из перечисленных веществ — CaO , Fe , CO_2 , P_2O_5 , FeCl_3 , SiO_2 , CuSO_4 , HNO_3 — будет реагировать гидроксид калия? Напишите уравнения реакций.
5. Какими способами получают растворимые основания?
6. Как можно получить нерастворимое основание?

3.3. КИСЛОТЫ

Кислоты — это сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов водорода и кислотных остатков. Атомы водорода в кислоте можно замещать атомами металла.

Например



Общая формула кислот:

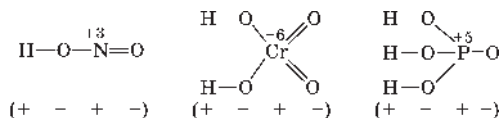


где A^{m-} — кислотный остаток.



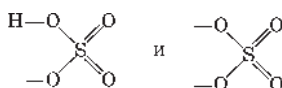
Графические формулы кислот

В графической формуле кислородсодержащей кислоты атомы кислорода соединяют атомы водорода и атом элемента, который образует кислоту. Например, графические формулы кислот HNO_2 , H_2CrO_4 и H_3PO_4 записывают так:



То есть на первом месте пишут атомы водорода (+), на втором — атомы кислорода (−), на третьем — атом элемента (+), который образует кислоту, и на четвертом — остальные атомы кислорода (−).

Кислотные остатки можно получить, если от молекулы кислоты теоретически отнимать атомы водорода. Так как водород имеет положительную степень окисления (+1), то кислотные остатки всегда имеют отрицательный заряд. Обычно количество кислотных остатков равно числу атомов водорода в кислоте. Например, в молекуле серной кислоты H_2SO_4 два атома водорода, поэтому для данной кислоты возможны два кислотных остатка. Если отнять один атом водорода, то останется кислотный остаток HSO_4^- , если отнять второй атом водорода, останется кислотный остаток SO_4^{2-} . Графические формулы этих остатков следующие:



Основность кислоты показывает, сколько атомов водорода в кислоте можно замещать атомами металла. В кислоте H_2SO_4 металл замещает два атома водорода, следовательно, эта кислота двухосновная. H_3PO_4 — трехосновная кислота, HCl — одноосновная кислота*.

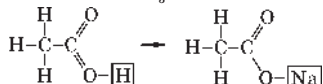
Названия кислот и кислотных остатков даны в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Формулы и названия кислот и кислотных остатков

Кислота		Кислотный остаток	
формула	название	формула	название
HF	Фтороводородная (плавиковая)	F^-	Фторид
HCl	Хлороводородная (соляная)	Cl^-	Хлорид
HBr	Бромоводородная	Br^-	Бромид
HI	Иодоводородная	I^-	Иодид
H_2S	Сероводородная	HS^-	Гидросульфид
		S^{2-}	Сульфид
H_2SO_4	Серная	HSO_4^-	Гидросульфат
		SO_4^{2-}	Сульфат
H_2SO_3	Сернистая	HSO_3^-	Гидросульфит
		SO_3^{2-}	Сульфит
HNO_3	Азотная	NO_3^-	Нитрат
HNO_2	Азотистая	NO_2^-	Нитрит
HPO_3	Метафосфорная	PO_3^-	Метафосфат
H_3PO_4	(Орто)фосфорная	H_2PO_4^-	Дигидрофосфат
		HPO_4^{2-}	Гидрофосфат
		PO_4^{3-}	(Орто)фосфат
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Двухфосфорная (пирофосфорная)	$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$	Тригидродифосфат
		$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	Дигидродифосфат
		$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	Гидродифосфат
		$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Дифосфат
H_2CO_3	Угльная	HCO_3^-	Гидрокарбонат
		CO_3^{2-}	Карбонат
H_2SiO_3	Кремниевая	HSiO_3^-	Гидросиликат
		SiO_3^{2-}	Силикат
H_3AsO_4	Мышьяковая	H_2AsO_4^-	Дигидроарсенат
		HASO_4^{2-}	Гидроарсенат
		AsO_4^{3-}	Арсенат

* Не всегда основность численно равна количеству атомов водорода в кислоте. Так, например, в уксусной кислоте CH_3COOH металл может замещать только один атом водорода. Это одноосновная кислота:



Кислота		Кислотный остаток	
формула	название	формула	название
H_3AsO_3	Мышьяковистая	H_2AsO_3^-	Дигидроарсенит
		HAsO_3^{2-}	Гидроарсенит
		AsO_3^{3-}	Арсенит
H_2CrO_4	Хромовая	HCrO_4^-	Гидрохромат
		CrO_4^{2-}	Хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Двуххромовая	HCr_2O_7^-	Гидродихромат
		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Дихромат
HClO_4	Хлорная	ClO_4^-	Перхлорат
HMnO_4	Марганцовая	MnO_4^-	Перманганат
CH_3COOH	Уксусная	CH_3COO^-	Ацетат

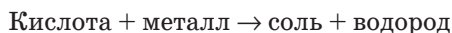
Свойства кислот

Физические свойства. Кислоты представляют собой жидкости, твердые вещества или растворы газов в воде. Например, HNO_3 , H_2SO_4 — жидкости, H_3PO_4 — твердое вещество, HCl — раствор газа хлороводорода в воде. Кислоты имеют кислый вкус.

Химические свойства

1. Цвет индикатора в кислой среде. Растворы кислот окрашивают лакмус и метилоранж в красный цвет (см. табл. 3.1).

2. Реакция с металлами. Кислоты могут реагировать с металлами и давать соль и водород:



Металлы по их активности можно расположить в ряд, который называют *электрохимическим рядом напряжений металлов*, или *рядом активности*:



Активность металлов уменьшается слева направо.

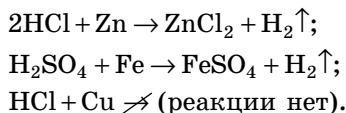
Бекетов Николай Николаевич (1827–1911).

Русский физикохимик, академик Петербургской академии наук (1886), один из основоположников физической химии и химической динамики, заложил основы *принципа аллюминотермии*.

Бекетов открыл вытеснение металлов из растворов их солей водородом под давлением, показал, что при высоких температурах алюминий восстанавливает металлы из их оксидов. Эти опыты заложили основы аллюминотермии. Составил ряд активности металлов, который носит название *вытеснительный ряд металлов Бекетова*.

Огромной заслугой Бекетова является развитие физической химии как самостоятельной научной и учебной дисциплины.

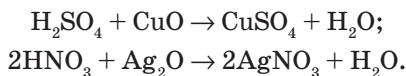
Металлы, которые стоят в ряду напряжений металлов до водорода, могут замещать водород в растворах кислот, металлы, которые стоят в этом ряду после водорода, не могут замещать водород в растворах кислот:



Запомните! При действии азотной кислоты HNO_3 на металлы водород не выделяется (свойства HNO_3 см. в п. 8.5).

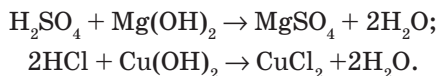
3. Реакция с основными оксидами. Кислоты реагируют с основными оксидами и дают соль и воду:

Кислота + основной оксид \rightarrow соль + вода

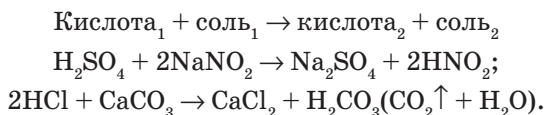


4. Реакция с основаниями. Кислоты реагируют с основаниями, дают соль и воду. Реакция кислот с основаниями — реакция нейтрализации:

Кислота + основание \rightarrow соль + вода



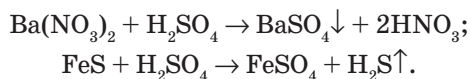
5. Реакции с солями. Кислоты реагируют с солями и дают новую кислоту и новую соль:



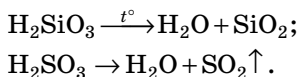
В реакции кислоты с солью сильная кислота вытесняет более слабую кислоту*. К сильным кислотам относятся HClO_4 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3 .

Сильная кислота вытесняет слабую кислоту.

Реакция между кислотой и солью возможна также, если в результате реакции образуется нерастворимое вещество (осадок) или газ (летучая кислота):



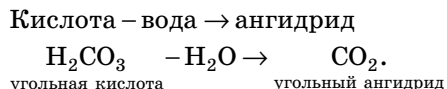
6. Разложение кислот. Некоторые кислородсодержащие кислоты разлагаются при нагревании или при комнатной температуре.



* Сильные кислоты — это сильные электролиты. Слабые кислоты — это слабые электролиты (см. п. 7.5).

Ангидриды кислот

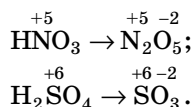
Кислородсодержащие кислоты имеют ангидриды*:



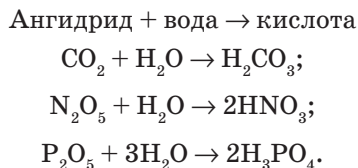
Ангидрид — это оксид, который соответствует кислоте.

Степени окисления элемента в молекулах кислоты и ангидрида одинаковы, поэтому формулу ангидрида кислоты можно найти по степени окисления элемента, который образует кислоту.

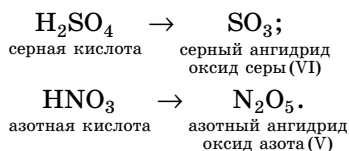
Например, в кислоте H_2CO_3 степень окисления углерода равна $+4(\text{C})$, значит, ангидрид кислоты имеет формулу CO_2 . Аналогично можно найти ангидриды других кислот, например



И наоборот, ангидриду соответствует кислота. Чтобы найти, какая кислота соответствует ангидриду, нужно теоретически к молекуле ангидрида прибавить одну или несколько молекул воды:

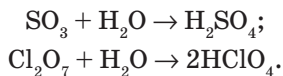


Ангидрид имеет название, аналогичное названию кислоты. Но ангидрид кислоты — это оксид элемента, который образует кислоту, поэтому ангидрид кислоты имеет еще одно название — название этого оксида, например



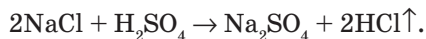
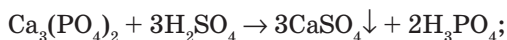
Получение кислот

1. Реакция кислотного оксида (ангидрида) с водой. Кислородсодержащие кислоты можно получать по реакции ангидрида с водой:

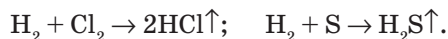


2. Реакция соли с кислотой. По реакции соли с кислотой получают как кислородсодержащие, так и бескислородные кислоты. В промышленности для получения кислот по этой реакции обычно берут H_2SO_4 , так как это сильная и нелетучая кислота:

* Слово «ангидрид» означает «без воды».



3. Реакция соединения водорода с неметаллом:



Для получения кислот газы HCl и H₂S растворяют в воде и получают растворы кислот. Этим методом получают только бескислородные кислоты.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие соединения называют кислотами?
2. Дайте названия и напишите графические формулы следующих кислот: HCl, H₂SO₄, H₂SO₃, HNO₃, HNO₂.
3. Напишите формулы кислотных остатков и ангидридов следующих кислот: H₂CO₃, HMnO₄, HBr, H₄P₂O₇, H₂Cr₂O₇, H₃PO₄. Какая из этих кислот не имеет ангидрида? Дайте названия кислотным остаткам и ангидридам.
4. Напишите формулы кислот, которые соответствуют следующим ангидридам: Cl₂O₇, TeO₃, P₂O₃, I₂O₃, V₂O₅.
5. Что такое основность кислоты? Приведите пример кислот различной основности.
6. Какие из перечисленных металлов — Cu, Mg, Fe, Ag, Zn, Hg — могут реагировать с кислотами с выделением водорода? Напишите уравнения реакций.
7. Какой цвет имеют индикаторы (лакмус, фенолфталеин, метилоранж) в растворах кислот?
8. Приведите примеры сильных и слабых кислот.
9. Какими способами можно получить кислоты: а) бескислородные; б) кислородсодержащие?
10. Какую из перечисленных ниже кислот нельзя получить взаимодействием ангидрида с водой: H₂SO₄, H₂SiO₃, H₂SO₃, HClO₄?

3.4. АМФОТЕРНЫЕ ОКСИДЫ И АМФОТЕРНЫЕ ГИДРОКСИДЫ

Амфотерные оксиды — это оксиды, которые имеют свойства и основных и кислотных оксидов (имеют двойственный характер).

Амфотерным оксидам соответствуют амфотерные гидроксиды (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Амфотерные оксиды и амфотерные гидроксиды

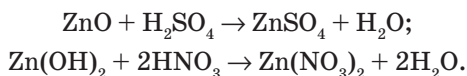
Амфотерный оксид	Амфотерный гидроксид	
	форма основания	форма кислоты*
BeO	Be(OH) ₂	H ₂ BeO ₂
SnO	Sn(OH) ₂	H ₂ SnO ₂
ZnO	Zn(OH) ₂	H ₂ ZnO ₂
PbO	Pb(OH) ₂	H ₂ PbO ₂
Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	HAIO ₂ (H ₃ AlO ₃)
Cr ₂ O ₃	Cr(OH) ₃	HCrO ₂ (H ₃ CrO ₃)

Примечание. * Амфотерные гидроксиды принято записывать в форме основания.

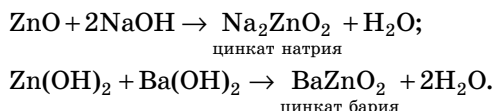
Амфотерные гидроксиды также имеют двойственный характер: они имеют свойства и оснований, и кислот.

Амфотерные оксиды не реагируют с водой, амфотерные гидроксиды нерастворимы в воде.

Амфотерные оксиды реагируют с кислотами (как основные оксиды) и со щелочами (как кислотные оксиды). Амфотерные гидроксиды также реагируют с кислотами (как основания) и со щелочами (как кислоты):

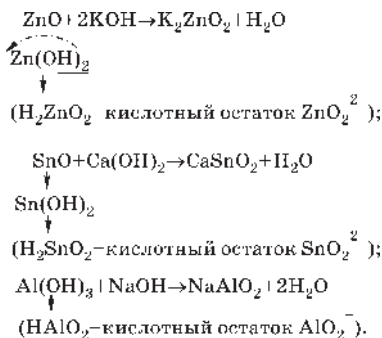


Оксид цинка здесь реагирует как основной оксид, а гидроксид цинка реагирует как основание:



Оксид цинка в этом случае реагирует как кислотный оксид, а гидроксид цинка реагирует как кислота.

Чтобы правильно написать уравнения реакций амфотерных оксидов и амфотерных гидроксидов со щелочами, можно формулу соответствующего амфотерного гидроксида написать в форме кислоты и найти ее кислотный остаток:



Соли, которые образуются в результате взаимодействия амфотерных оксидов и амфотерных гидроксидов со щелочами, обычно хорошо растворяются в воде.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определение амфотерных оксидов и амфотерных гидроксидов.
2. Какие из перечисленных ниже веществ реагируют с кислотами, и со щелочами: а) CaO, ZnO, K₂O, P₂O₅, SO₃, Al₂O₃, BaO, Cr₂O₃; б) LiOH, Ca(OH)₂, Zn(OH)₂, Be(OH)₂, Mg(OH)₂, Cr(OH)₃.
3. Напишите формулы и дайте названия солям, которые получаются при реакции NaOH со следующими веществами: ZnO, Al(OH)₃, Cr₂O₃.
4. Напишите уравнения реакций, которые доказывают амфотерный характер: а) оксида олова (II); б) гидроксида бериллия.

3.5. СОЛИ

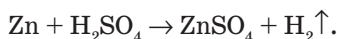
По составу соли делят на средние (нормальные), кислые (гидросоли) и основные (гидроксосоли), например:

- средние соли — NaCl , CaCO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$;
- кислые соли — NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$;
- основные соли — MgOHNO_3 , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, $(\text{BaOH})_3\text{PO}_4$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$.

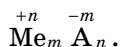
СРЕДНИЕ (НОРМАЛЬНЫЕ) СОЛИ

Средние соли — сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов металла и кислотных остатков.

Средние соли можно рассматривать как продукты полного замещения атомов водорода в кислоте атомами металла, например

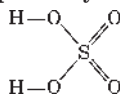


Общая формула солей:

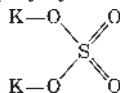


Графические формулы средних солей

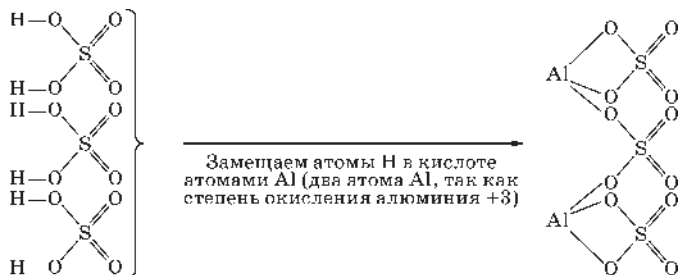
Чтобы написать графическую формулу соли, надо сначала написать графическую формулу кислоты, которая соответствует этой соли. Например, K_2SO_4 — это соль серной кислоты. Напишем графическую формулу этой кислоты:



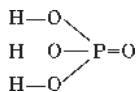
и будем замещать атомы водорода в кислоте атомами металла (К). В результате получим следующую графическую формулу соли:



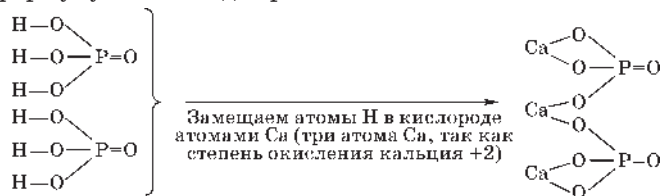
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — это тоже соль серной кислоты, но в молекуле этой соли содержится три кислотных остатка SO_4^{2-} , поэтому напомним графическую формулу кислоты три раза:



$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — это соль фосфорной кислоты. Напишем графическую формулу этой кислоты:



В молекуле соли содержится два кислотных остатка PO_4^{3-} , поэтому повторим графическую формулу кислоты два раза:



Названия средних солей

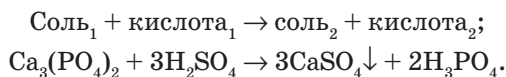
Название средней соли состоит из названия кислотного остатка и названия металла. Если металл имеет переменную степень окисления, то в скобках указывают ее значение. Например, NaNO_3 — нитрат натрия, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — сульфат железа (III), MgCl_2 — хлорид магния, FeSO_4 — сульфат железа (II).

Свойства средних солей

Физические свойства. Соли — твердые вещества, которые имеют разную окраску и различную растворимость в воде.

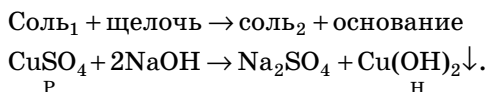
Химические свойства

1. Реакция с кислотами. Соли могут реагировать с кислотами и давать новую соль и новую кислоту:



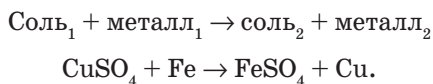
Условия реакции соли с кислотой мы рассматривали при изучении свойств кислот.

2. Реакция со щелочами. Растворимые соли реагируют со щелочами и дают новую соль и новое основание:



Запомните! В результате реакции соли со щелочью нужно получить нерастворимое вещество (осадок).

3. Реакция с металлами. Соли реагируют с металлами и дают новую соль и свободный металл. Для реакции нужно взять раствор соли и металл более активный, чем металл, который образует соль (см. п. 8.8).

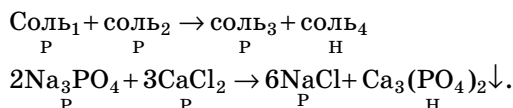


Железо — более активный металл, чем медь, так как стоит в ряду напряжений слева от меди.



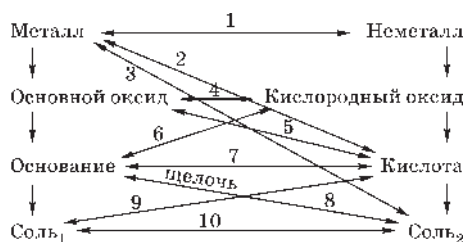
Серебро — менее активный металл, чем медь, поэтому реакция не идет.

4. Реакция с солями. Две растворимые соли реагируют друг с другом и дают две новые соли. В результате этой реакции нужно получить осадок (нерастворимую в воде соль):



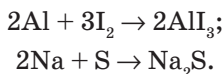
Получение средних солей

Способы получения солей можно представить в виде следующей схемы:

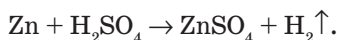


Рассмотрим эти реакции.

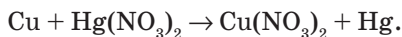
1. Металл и неметалл (только для солей бескислородных кислот):



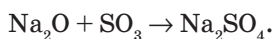
2. Металл и кислота:



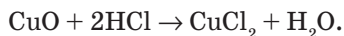
3. Металл и соль:



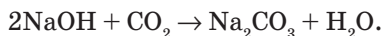
4. Основной и кислотный оксиды:



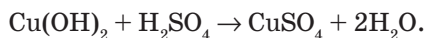
5. Основной оксид и кислота:



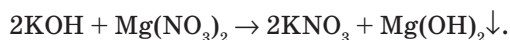
6. Основание и кислотный оксид:



7. Основание и кислота:



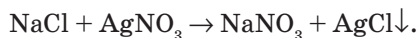
8. Щелочь и соль:



9. Соль и кислота:



10. Соль и соль:



КИСЛЫЕ СОЛИ (ГИДРОСОЛИ)

Кислые соли — это сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов металла и кислотных остатков, но кислотные остатки содержат атомы водорода.

Кислые соли можно рассматривать как результат неполного замещения атомов водорода в кислоте атомами металла, например NaHCO_3 , $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, K_2HPO_4 .

Очевидно, что кислые соли можно получить только из многоосновных кислот. Одноосновные кислоты не могут образовывать кислых солей.

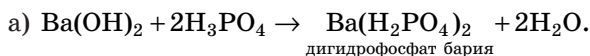
Названия кислых солей

В названиях кислых солей перед названием кислотного остатка ставится слово «гидро», если формула кислотного остатка содержит один атом водорода, и «дигидро», если два атома водорода, и т. д. Например, CaHPO_4 — гидрофосфат кальция, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — дигидрофосфат кальция.

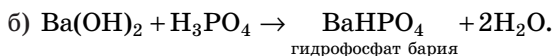
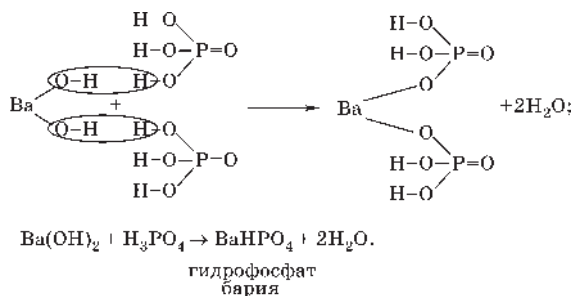
Получение кислых солей

Кислые соли можно получить следующими способами.

1. Реакция неполной нейтрализации кислоты основанием (избыток кислоты или недостаток основания):



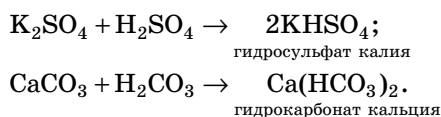
В графической форме:



В графической форме:



2. Реакция кислоты и средней (нормальной) соли той же кислоты:



Процесс превращения нерастворимой средней соли CaCO_3 в растворимую кислотную соль $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ происходит в природе.

3. Реакция гидролиза некоторых солей. (Реакции гидролиза будут рассматриваться в п. 7.7.)

ОСНОВНЫЕ СОЛИ (ГИДРОКСОСОЛИ)

Основные соли — это сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов металла, гидроксогрупп и кислотных остатков.

Примеры основных остатков: CuOH^+ — гидроксомедь, FeOH^{2+} — гидроксожелезо (III), $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ — дигидроксожелезо, AlOH^{2+} — гидроксоалюминий.

Основные соли можно рассматривать как результат неполного замещения гидроксогрупп основания кислотными остатками. Очевидно, что металлы со степенью окисления +1 не могут образовывать основные соли.

Названия основных солей

В названиях основных солей к названию металла добавляется слово «гидроксо», если атом металла связан с одной гидроксогруппой, и «дигидроксо», если атом металла связан с двумя гидроксогруппами, и т. д. Например: AlOHSO_4 — сульфат гидроксоалюминия, $[\text{Al}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ — сульфат дигидроксоалюминия.

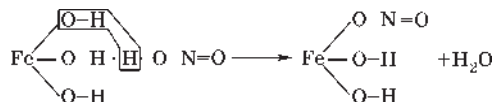
Получение основных солей

Основные соли можно получить следующими способами.

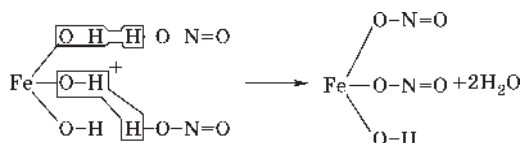
1. Реакция неполной нейтрализации основания кислотой (избыток основания или недостаток кислоты):



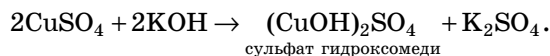
В графической форме:



В графической форме:



2. Реакция неполного обмена средней соли и щелочи:



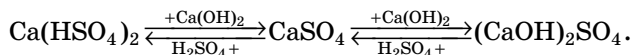
3. Реакция гидролиза некоторых солей. (Реакции гидролиза будут рассматриваться в п. 7.7.)

ВЗАИМНАЯ СВЯЗЬ СРЕДНИХ, КИСЛЫХ И ОСНОВНЫХ СОЛЕЙ

Из средних солей можно получить кислые и основные соли, но возможен и обратный процесс: получение средних солей из кислых и основных. Как осуществить эти превращения, показывает следующая схема:



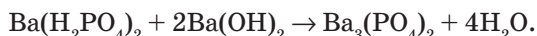
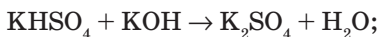
Например:



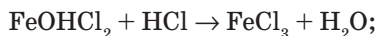
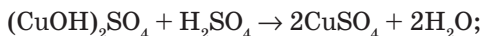
Здесь имеют место следующие реакции:

- 1) $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$;
- 2) $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{CaSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{CaOH})_2\text{SO}_4$;
- 4) $(\text{CaOH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

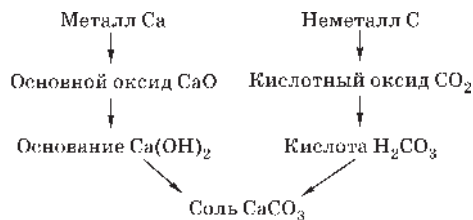
Кислые соли, кроме атомов металла и кислотных остатков, содержат атомы водорода. Кислые соли получают при избытке кислоты, значит, чтобы перейти от кислой соли к средней, для полной нейтрализации атомов водорода необходимо к кислой соли прибавить основание:



Очевидно, чтобы перейти от основной соли, которая имеет в своем составе гидроксогруппы, к средней, нужно к основной соли прибавить кислоту:

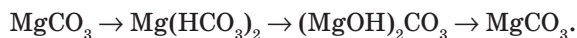


Как мы могли видеть на примере реакций получения разных классов соединений из простых веществ, а также из соединений, принадлежащих к одному классу неорганических соединений, можно получить соединения, относящиеся к другому классу. Таким образом, между классами неорганических веществ существует генетическая связь, главные линии которой показаны на схеме:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определение средних солей.
2. Напишите графические формулы и дайте названия следующим солям: CaSiO_3 , $\text{Ni(NO}_2)_2$, $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$, CuCl_2 , NaCH_3COO , $\text{Mg(ClO}_4)_2$.
3. С какими из перечисленных ниже веществ будет реагировать сульфат железа (III): фосфат калия, гидроксид натрия, соляная кислота, медь, нитрат магния, оксид кремния, оксид алюминия? Напишите уравнения реакций.
4. Напишите все возможные способы получения следующих солей: FeCl_2 , CuSO_4 , CaCO_3 .
5. При взаимодействии каких из перечисленных ниже веществ можно получить хлорид меди (II): медь, хлорид железа (II), оксид меди (II), соляную кислоту, воду?
6. Даны следующие вещества: CO_2 , H_2O , CaO , H_2SO_4 , KOH . Какие соли можно получить из этих веществ? Напишите уравнения реакций.
7. Даны следующие вещества: Na_2CO_3 , P_2O_5 , H_2O , CuO , HCl , Fe . Какие соли можно получить из этих веществ? Напишите уравнения реакций.
8. Дайте определения: а) кислых солей; б) основных солей.
9. Напишите графические формулы и дайте названия следующим солям: а) KHCO_3 , $\text{Al(H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca(HCO}_3)_2$; б) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, $[\text{Fe(OH)}_2]_2\text{SO}_4$, CrOHCl_2 .
10. Напишите в графической форме реакции получения всех возможных солей и дайте их названия: а) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$; б) $\text{Fe(OH)}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$.
11. Напишите уравнения следующих превращений:



ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН. СТРОЕНИЕ АТОМА

4.1. ОТКРЫТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

В 1869 г. русский ученый Дмитрий Иванович Менделеев (1834–1907) открыл *периодический закон*, который он сформулировал так: *свойства простых веществ, а также формы и свойства элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных масс этих элементов.*

На основе периодического закона Менделеев создал систему классификации химических элементов — *периодическую систему*.

Еще до Менделеева многие ученые пытались систематизировать (классифицировать) химические элементы (табл. 4.1). Они объединяли химические элементы со сходными свойствами в отдельные группы, но группы элементов рассматривали изолированно друг от друга. Менделеев смог найти общий закон, который связывает отдельные группы химических элементов в одну систему.

Таблица 4.1

История открытия и развития периодического закона

Год (годы)	События
1829	И. В. Деберейнер (Германия) опубликовал таблицу, в которой элементы со сходными свойствами объединялись в группы по три элемента: Li, Na, K; Ca, Sr, Ba; Cl, Br, I. Атомная масса среднего элемента приблизительно равна среднему арифметическому атомных масс двух других элементов. <i>Триады Деберейнера</i>
1860	Участие Д. И. Менделеева в работе Всемирного конгресса химиков в городе Карлсруэ. Приняты определения атома, молекулы, эквивалента, а также установлены методы определения атомных и молекулярных масс
1863	Дж. Ньюлендс (Англия) расположил элементы по «закону октав» (как в музыке) — по семь элементов в каждой группе. <i>Закон октав Ньюлендса</i>
1864	Ю. Л. Мейер (Германия) расставил 44 элемента в шесть вертикальных столбцов в соответствии с валентностью по водороду. <i>Таблица Мейера</i>
1869	Д. И. Менделеев открыл периодический закон и разработал первый вариант периодической системы химических элементов
1875	Открытие П. Э. Лекоком де Буабодраном (Франция) галлия (экаалюминия), свойства которого были предсказаны Д. И. Менделеевым
1879	Открытие Л. Ф. Нильсоном (Швеция) скандия (экабора), свойства которого также были предсказаны Д. И. Менделеевым
1886	Открытие К. Винклером (Германия) германия (экасилиция) — третьего элемента, свойства которого предсказал Д. И. Менделеев
1893–1898	Открытие В. Рамзаем (Англия) аргона, а затем и других инертных газов, образовавших особую группу периодической системы. (В современной таблице инертные газы образуют главную подгруппу VIII группы)

В основу классификации химических элементов Д. И. Менделеев положил атомную массу. Все известные в то время элементы он расположил в порядке увеличения атомной массы. Ученый обратил внимание на то, что в таком ряду через определенное число элементов их свойства периодически повторяются.

Деберейнер Иоганн Вольфганг (1780–1849).

Немецкий химик, выдающийся химик-технолог.

Деберейнеру удалось установить первые закономерности в изменении свойств элементов. Он заметил, что если расположить три сходных по химическим свойствам элемента в порядке возрастания их атомных весов, то атомный вес второго (среднего) элемента будет равен среднему арифметическому атомных весов первого и третьего. В 1829 г. Деберейнер опубликовал таблицу, в которой элементы со сходными свойствами объединил в группы по три элемента (триады Деберейнера). В основу своей классификации, помимо атомных весов, он положил также аналогию свойств и характерных признаков элементов и их соединений.

Ньюлендс Джон Александр Рейна (1837–1898).

Английский химик, опубликовал таблицу элементов, расположив их по «закону октав» (как в музыке) (1865).

В 1866 г. сделал доклад «Закон октав и причины химических соотношений среди атомных весов» на заседании Лондонского химического общества. В 1875 г. Ньюлендс опубликовал несколько работ, где, в частности, впервые предложил термин «порядковый номер» элемента, не вкладывая в это понятие особого конкретного физического смысла. В 1884 г. он выпустил книгу «Об открытии периодического закона и об отношениях между элементами», в которой собрал свои основные статьи и опубликовал претензию на приоритет открытия периодического закона.

В 1887 г. Лондонское королевское общество присудило Ньюлендсу одну из самых почетных наград того времени — медаль Дэви: «За открытие периодического закона химических элементов», хотя пятью годами ранее этой награды были удостоены Д. И. Менделеев и Л. Мейер «За открытие периодических соотношений атомных весов». Это награждение выглядело несколько сомнительным, хотя неоспоримой заслугой Ньюлендса является то, что он действительно впервые констатировал факт периодического изменения свойств химических элементов, нашедший отражение в «законе октав». По высказыванию Д. И. Менделеева, «...в этих трудах видны некоторые зародыши периодического закона».

Мейер Юлиус Лотар (1830–1895).

В 1864 г. опубликовал работу «Современные теории химии», в которой разместил в виде таблицы 42 элемента в соответствии с их валентностями и атомными массами. В 1870 г. в статье «Природа химических элементов как функция их атомного веса» представил таблицу, в которой правильно расположил элементы, но не сформулировал закон, позволяющий предсказывать неоткрытые элементы или описывать свойства неоткрытых элементов. Но в западной литературе Ю. Мейера часто называют создателем наряду с Д. И. Менделеевым периодической таблицы химических элементов.

Лекок де Буабодран Поль Эмиль (1838–1912).

Французский химик, первооткрыватель предсказанного Менделеевым галлия, член-корреспондент Французской академии наук.

Основные работы были посвящены спектроскопии и ее применению к редкоземельным элементам. Он проанализировал спектры 35 элементов, открыл лантаноиды — самарий, диспрозий и европий. За эти работы он получил орден Почетного легиона, медаль Дэви (1879) и премию Лаказе. Название элемента галлия происходит от латинского названия страны на месте современной Франции — Галлия (*Gallia*). Существование галлия было предсказано в 1871 г. Д. И. Менделеевым, который назвал его экаалюминием, и открытие Л. Буабодрана было подтверждением периодического закона Менделеева. Лекок де Буабодран внес большой вклад в развитие периодической системы элементов, предположив, вскоре после открытия аргона, что тот является представителем новой, ранее непредусмотренной серии химических элементов, позже получившей известность как группа благородных газов.

Нильсон Ларс Фредерик (1840–1899).

Шведский химик. Основные работы Нильсона связаны с изучением редких элементов.

В 1879 г. он открыл элемент скандий, атомная масса и свойства которого соответствовали предсказанному (1870) Д. И. Менделеевым экабору. Это открытие, наряду с открытием галлия (П. Э. Лекок де Буабодран, 1875) и германия (К. А. Винклер, 1885) способствовало утверждению периодического закона, сформулированного в 1869 г. Д. И. Менделеевым. Также Нильсон изучал плотность газов металлов, что позволило определить валентность многих металлов.

Винклер Клеменс Александр (1838–1904).

Немецкий химик-технолог, открывший химический элемент германий (1886).

Существование элемента за пятнадцать лет до его открытия предсказал Д. И. Менделеев. Менделеев дал описание физико-химических свойств элемента и назвал его экасилиций, что по-латыни означает «первый аналог кремния». Винклер предложил назвать его в честь своей страны германием. Менделеев полностью одобрил это решение. Германий — один из самых важных элементов, используемых в современных технологиях составляющих технического прогресса, ставший ведущим полупроводниковым материалом настоящего и будущего.

Рамзай Уильям (1852–1916).

Английский химик и физик, удостоенный Нобелевской премии за открытие пяти новых химических элементов, составивших группу инертных газов.

С 1880 г. его научные интересы касались физической химии. Исследуя природу аномальной плотности атмосферного азота, вместе с Дж. Рэлеем открыл в 1894 г. аргон — инертный газ, присутствующий в атмосфере, затем в 1895 г. обнаружил в атмосфере гелий, а в 1898 г. на заседании Немецкого химического общества Рамзай объявил об открытии им совместно с М. Траверсом еще трех газов: неона, криптона и ксенона. В последующие три года Рамзай занимался совершенствованием методов получения этих пяти инертных газов и изучением их свойств. В 1905 г. вместе с О. Ганом открыл еще один элемент, радиоторий (историческое название изотопа тория с массовым числом 228), а в 1910 г. выделил в небольших количествах радий и получил из него $0,00005 \text{ см}^3$ инертного газа радона.

Благодаря своему удивительному экспериментальному мастерству он совместно с Р. Грэем сумел определить плотность, атомную массу и другие физические свойства этого ничтожного количества газа.

Например, в ряду элементов — Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca... — Li, Na и K похожи по свойствам, Be сходен с Mg и Ca, а F — с Cl и т. д. Д. И. Менделеев расположил элементы, сходные по свойствам, друг под другом, при этом он учитывал не только физические и химические свойства простых веществ, но также формы и свойства оксидов, гидроксидов и других соединений элементов. Так он получил таблицу, которая выражала периодичность изменения свойств веществ в зависимости от атомных масс элементов, т. е. периодический закон.

Каждый химический элемент занял определенное место и получил свой порядковый номер в периодической системе.

В то время, когда Д. И. Менделеев работал над классификацией элементов, их было известно только 63. Многие элементы были еще неизвестны, поэтому в таблице оставались свободные места для еще не открытых элементов. Менделеев на основе открытого им периодического закона описал 12 элементов, предсказал их физические и химические свойства. Эти предсказания полностью подтвердились. Еще при жизни Менделеева были открыты галлий (${}_{31}\text{Ga}^*$), скандий (${}_{21}\text{Sc}$) и германий (${}_{32}\text{Ge}$) (табл. 4.1 и 4.2). Свойства их совпали с описанием Д. И. Менделеева. На основе периодического закона были также исправлены атомные массы и валентности некоторых элементов.

Таблица 4.2

Сравнение свойств, предсказанных Д. И. Менделеевым и доказанных экспериментально К. Винклером, для элемента германия ${}_{32}\text{Ge}$

Предсказано Д. И. Менделеевым (1871)	Найдено К. Винклером (1886)
Экасилиций ${}_{32}\text{Es}$	Германий ${}_{32}\text{Ge}$
Атомная масса ~72	Атомная масса 72,6
Плотность ~5,5 г/см ³	Плотность 5,35 г/см ³
Металл не будет вытеснять водород из кислот	Металл не реагирует с хлороводородной HCl и разбавленной серной кислотой H ₂ SO ₄ (p)
Формула оксида EsO ₂	Формула оксида GeO ₂
Плотность оксида ~4,7 г/см ³	Плотность оксида 4,70 г/см ³
Оксид будет легко восстанавливаться до металла	GeO ₂ восстанавливается до металла при нагревании в атмосфере водорода
Основные свойства гидроксида будут выражены лишь очень слабо	Для гидроксида германия (IV) основные свойства не характерны. Это слабая кислота
Соли Es будут легко гидролизоваться	Соли германия легко гидролизуются
Хлорид формулы EsCl ₄ будет жидкостью с $t_{\text{кип}} = -90^\circ\text{C}$ и плотностью ~1,9 г/см ³	GeCl ₄ представляет собой жидкость с $t_{\text{кип}} = 83^\circ\text{C}$ и плотностью 1,887 г/см ³

Менделеев открыл периодический закон, когда еще не было известно строение атома. Несмотря на это, он правильно расположил элементы: впоследствии было установлено, что порядковый номер элемента соответствует заряду ядра его атома (см. п. 4.3).

Своим открытием фундаментального закона природы Д. И. Менделеев научно обобщил большой фактический материал химии в единую систему.

В настоящее время на основе периодического закона успешно развивается не только химия, но и другие науки о природе — геохимия, биохимия, астрохимия, ядерная физика.

* 31 — порядковый номер элемента галлия в периодической системе.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Когда русский ученый Д.И. Менделеев открыл периодический закон? Как он сформулировал этот закон?
2. Какое свойство химических элементов Д.И. Менделеев положил в основу их классификации?
3. Назовите химические элементы, открытие которых подтвердило периодический закон.

4.2. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В настоящее время известно более ста химических элементов. Последние элементы получены в количестве всего нескольких атомов и практического значения не имеют. Граница периодической системы неопределенна.

Формы периодической системы (таблицы) могут быть разными. Наиболее часто используют две формы: длинную и короткую. В длинной форме каждый период записан в одну строчку (см. Приложение 2). В нашей стране обычно используют короткую форму таблицы, в которой длинные периоды записаны в две строчки (см. Приложение 1). Эту форму периодической таблицы мы и будем изучать.

Периодическая система имеет следующую структуру. Она состоит из семи периодов, расположенных горизонтально, и восьми групп, расположенных вертикально.

Первый период содержит два элемента, второй и третий периоды — по восемь элементов. Первый, второй и третий периоды называют *малыми (короткими) периодами*.

Четвертый и пятый периоды содержат по 18 элементов, шестой период — 32 элемента, седьмой период не закончен. Четвертый, пятый, шестой и седьмой периоды называют *большими (длинными) периодами*.

Период — это горизонтальный ряд элементов, который начинается щелочным металлом и заканчивается инертным (благородным) газом.

Каждая группа периодической системы состоит из двух подгрупп: главной подгруппы (А) и побочной подгруппы (В).

Главная подгруппа содержит элементы малых и больших периодов (металлы и неметаллы).

Побочная подгруппа содержит элементы только больших периодов (только металлы).

Например, главную подгруппу I группы (IA) составляют элементы Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, а побочную подгруппу I группы (IB) составляют элементы Cu, Ag, Au.

Главную подгруппу VIII группы (VIIIA) образуют инертные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, а побочную подгруппу (VIIIB) — металлы Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

Свойства простых веществ и соединений элементов изменяются монотонно в каждом периоде и скачкообразно на границах периодов. Такой характер изменения свойств составляет смысл периодической зависимости.

В периодах слева направо неметаллические свойства элементов монотонно усиливаются, а металлические ослабевают.

Например, во втором периоде: Li — очень активный металл, Be — металл, образующий амфотерный оксид и амфотерный гидроксид, B, C, N, O — типичные неметаллы, F — самый сильный неметалл, Ne — инертный газ. Таким образом, на границах периода свойства изменяются скачкообразно: период начинается щелочным металлом, а заканчивается инертным газом.

В *главных подгруппах* сверху вниз металлические свойства элементов усиливаются, а неметаллические ослабевают. Например, в IV группе (IVA): C, Si — неметаллы, Ge, Sn и Pb — металлы, Pb — более активный металл, чем Ge и Sn. В I группе (IA) все элементы — металлы, но по химическим свойствам также можно проследить усиление металлических свойств от Li к Cs и Fr.

Цезий Cs и франций Fr — самые активные металлы, а фтор F — самый активный неметалл в периодической системе.

В *периодах слева направо* кислотные свойства оксидов и их гидратов усиливаются, а основные ослабевают. Например, в третьем периоде Na_2O — основной оксид, MgO — основной, Al_2O_3 — амфотерный, а SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 и Cl_2O_7 — кислотные оксиды.

NaOH — сильное основание (щелочь), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — слабое нерастворимое основание, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — нерастворимое основание, амфотерный гидроксид, H_2SiO_3 — очень слабая кислота, H_3PO_4 — слабая кислота, H_2SO_4 — сильная кислота, HClO_4 — самая сильная кислота.

В *главных подгруппах* сверху вниз основные свойства оксидов и их гидратов усиливаются, а кислотные ослабевают. Например, в третьей группе (IIIA) B_2O_3 — кислотный оксид, а Tl_2O_3 — основной. Их гидраты: H_3BO_3 — кислота, а $\text{Tl}(\text{OH})_3$ — основание.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какова структура периодической системы? Что такое период, группа, подгруппа, главная подгруппа, побочная подгруппа?
2. В чем разница между понятиями «периодический закон», «периодическая система», «периодическая таблица»?
3. Как изменяются свойства химических элементов в периодах и главных подгруппах?
4. Как изменяются свойства оксидов элементов и их гидратов в периодах и главных подгруппах?
5. В чем смысл «периодической зависимости» свойств простых веществ и соединений элементов в периодической системе?

4.3. СТРОЕНИЕ АТОМА. ИЗОТОПЫ

Открытие периодического закона привело к созданию теории строения атома в XX в.

Ядерная модель атома

Атом имеет сложное строение. В 1911 г. английский физик Э. Резерфорд предложил ядерную модель атома: в центре атома находится тяжелое ядро, которое имеет положительный заряд, вокруг ядра в постоянном движении находятся электроны.

Резерфорд Эрнест (1871–1937).

Английский физик, член Лондонского королевского общества, его президент в 1925–1930 гг. С 1919 г. — профессор Кембриджского университета и директор Кавендишской лаборатории. Научные исследования посвящены атомной и ядерной физике и имеют непосредственное отношение к химии. Заложил основы современного учения о радиоактивности и теории строения атома. Показал (1899), что уран испускает два вида лучей, и назвал их альфа- и бета-лучами. Совместно с Ф. Содди разработал (1902) основные положения теории радиоактивного распада и ввел понятие «период полураспада». Предложил (1911) *ядерную модель атома*. Предсказал существование и возможные свойства *нейтрона*, существование атома водорода — дейтерия и предложил называть ядро атома водорода *протоном*.

Член многих академий наук и научных обществ. Иностранный почетный член АН СССР (с 1925 г.), лауреат Нобелевской премии по химии (1908).

Атом в целом электронейтрален: положительный заряд ядра Z компенсируется эквивалентным числом электронов Ne^* . Позже, в 1913 г., английский физик Г. Мозли установил, что *положительный заряд ядра равен порядковому номеру элемента ($N_{\text{пор}}$) в периодической системе*.

Мозли Генри Гвин Джефрис (1887–1915).

Английский физик, один из основоположников рентгеновской спектроскопии. Исследуя спектры химических элементов, Г. Мозли открыл (1913–1914) закон, связывающий частоту спектральных линий рентгеновского излучения с порядковым номером химического элемента (закон Мозли). Этот закон явился доказательством правильности размещения элементов в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева.

Таким образом,

$$Z = N_{\text{пор}} = Ne^-.$$

Химический элемент — это множество атомов с одинаковым зарядом ядра.

Заряд ядра атома — это главная характеристика химического элемента.

В настоящее время формулировка периодического закона Д. И. Менделеева уточнена. Современная формулировка периодического закона следующая: *свойства химических элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов*.

Состав ядра атома. Изотопы

Самым простым ядром является ядро атома водорода; его заряд равен +1, относительная масса примерно 1 а. е. м. Ядро атома водорода было названо протоном^{**}. Заряд протона равен по величине и противоположен по знаку заряду электрона.

В состав ядра атомов химических элементов входят протоны и нейтроны (табл. 4.3). Нейтрон — нейтральная частица, масса нейтрона примерно равна массе протона.

Массовое число атома (A) равно сумме числа протонов $N({}_1^1p)$ и числа нейтронов $N({}_0^1n)$ в ядре атома:

* Заряд электрона принят за элементарный электрический заряд (–1).

** Протон значит «первый».

Характеристика частиц в составе атома

Частица	Символ	Заряд		Масса	
		Кл	относительная единица	кг	а. е. м.
Протон	${}_1^1p$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,7 \cdot 10^{-27}$	1
Нейтрон	${}_0^1n$	0	0	$1,7 \cdot 10^{-27}$	1
Электрон	e	$1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,1 \cdot 10^{-31}$	1/1840

$$A = N({}_1^1p) + N({}_0^1n).$$

Массовое число — это наиболее близкое к относительной атомной массе целое число, т. е. $A \approx A_r$.

Число протонов в ядре атомов равно заряду ядра, следовательно, порядковому номеру элемента в периодической системе:

$$N({}_1^1p) = Z = N_{\text{пор}}.$$

Число нейтронов в ядре атома можно найти по разности

$$N({}_0^1n) = A - N({}_1^1p) = A - Z.$$

Итак, *порядковый номер элемента в периодической системе указывает заряд ядра его атома, число протонов в ядре и число электронов в атоме:*

$$N_{\text{пор}} = Z = N({}_1^1p) = Ne.$$

Массовое число и заряд ядра атома обозначают так: ${}_{15}^{31}\text{P}$ (15 — заряд ядра, 31 — массовое число атома фосфора); $Z = +15$; $A \approx A_r = 31$, тогда $N({}_1^1p) = 15$, а $N({}_0^1n) = 31 - 15 = 16$, $Ne = 15$. В атоме фосфора 15 электронов, 15 протонов и 16 нейтронов.

Многие химические элементы в природе имеют атомы с одинаковым зарядом ядра, но с разными массовыми числами. Например, известны атомы водорода с массовыми числами 1, 2 и 3, т. е. ${}_1^1\text{H}$, ${}_1^2\text{H}$ и ${}_1^3\text{H}$. Ядра этих атомов имеют одинаковое число протонов, но разное число нейтронов.

Атомы одного элемента, которые имеют одинаковый заряд ядра, но разные массовые числа, называют изотопами.

Атомные массы элементов в периодической таблице — это средние арифметические величины массовых чисел всех известных изотопов данного элемента с учетом массовой доли каждого изотопа на Земле.

Например, в природе существуют изотопы хлора ($A_r = 34,969$; 75,77%) и ($A_r = 36,966$; 24,23%).

$$A_r(\text{Cl}) = \frac{34,969 \cdot 75,77 + 36,966 \cdot 24,23}{100} = 35,453.$$

Эта величина дана в периодической таблице для элемента хлора.

Для искусственно полученных элементов, которых нет в природе, в периодической таблице указана не средняя атомная масса, а массовое число самого устойчивого изотопа (в квадратных скобках). Например, для астата At дана величина [210].

Существование изотопов позволило объяснить, почему некоторые элементы занимают место, не соответствующее значению их атомной массы. Так, аргон $_{18}\text{Ar}$ стоит до калия $_{19}\text{K}$, хотя атомная масса аргона больше; кобальт $_{27}\text{Co}$ — до никеля $_{28}\text{Ni}$, теллур $_{52}\text{Te}$ — до иода $_{53}\text{I}$. Менделеев поместил эти элементы в группы в соответствии с физическими и химическими свойствами их простых веществ и соединений.

Изучение строения атома подтвердило, что эти элементы расположены в периодической системе в соответствии с зарядом ядер их атомов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что определяет порядковый номер элемента в периодической системе?
2. Что такое химический элемент? Дайте определение.
3. Приведите современную формулировку периодического закона. Почему она изменилась по сравнению с формулировкой, которую дал Д. И. Менделеев в 1869 г.?
4. Какие частицы входят в состав ядра атома? Дайте их названия, символы, заряд и массу.
5. Какие частицы определяют заряд ядра атома?
6. Почему атом электронейтрален?
7. Почему говорят, что масса атома определяется массой ядра, а массой всех электронов можно пренебречь?
8. Что такое массовое число атома? Какая разница между понятиями «атомная масса» и «массовое число»?
9. Почему атомные массы элементов во многих случаях сильно отличаются от целых чисел?
10. Что такое изотопы? Дайте определение.
11. Могут ли существовать элементы в первом периоде между водородом и гелием?

4.4. СОСТОЯНИЕ ЭЛЕКТРОНА В АТОМЕ. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Квантовая механика — это раздел физики, который изучает состояние и движение объектов микромира (например, электрона), к которым нельзя применить классическую механику Ньютона.

Квантовая механика создана в XX в. работами ученых-физиков многих стран. Начало было положено работами М. Планка (1900) и А. Эйнштейна (1905) в Германии. Дальнейшее развитие теории связано с работами Н. Бора (1913, Дания), Луи де Бройля (1924, Франция), В. Гейзенберга (1925, Германия), Э. Шредингера (1926, Австрия).

Планк Макс Карл Эрнст (1858–1947).

Гениальный немецкий физик-теоретик, основоположник квантовой теории.

М. Планк впервые предположил, что энергия излучается не непрерывно, а порциями — *квантами*. Введя понятие кванта, заложил основы квантовой теории. Формула $E = h \cdot \nu$ получила экспериментальное подтверждение, а постоянная h — постоянная Планка — одна из фундаментальных универсальных физических констант.

1900 г. вошел в историю науки как год рождения квантовой теории, за которую М. Планк был удостоен Нобелевской премии по физике за 1918 г. М. Планк был почетным иностранным членом Академии наук СССР.

Эйнштейн Альберт (1879–1955).

Немецкий ученый, физик-теоретик, создатель теории относительности.

Открыл взаимосвязь массы покоя тел и их энергии. А. Эйнштейн — автор основополагающих работ по квантовой теории света: ввел понятие *фотона*, установил *законы фотоэффекта*, *закон фотохимии*.

Нобелевский лауреат (1921). Элемент № 99, полученный американскими учеными-физиками, назван в честь ученого *эйнштейнием*.

Бор Нильс Хенрик Давид (1885–1962).

Выдающийся датский физик, один из создателей современной квантовой механики.

Основатель и руководитель Института теоретической физики в Копенгагене, одного из важнейших мировых научных центров.

Н. Бор создал теорию атома, основанную на ядерной модели Э. Резерфорда и квантовых представлениях (*постулаты Бора*). Н. Бор также является автором работ по теории металлов, теории атомного ядра и ядерных реакций.

Лауреат Нобелевской премии по физике (1922), иностранный член Академии наук СССР (1929).

Луи де Бройль (1892–1987).

Крупнейший французский ученый-физик.

Выдвинул и обосновал гипотезу об универсальности дуализма в микромире, распространив идею о двойственной природе света на электрон, предсказал возможность его дифракции. *Теория волновых свойств материи* окончательно была обоснована Луи де Бройлем в 1924 г. Используя идею корпускулярно-волнового дуализма, Э. Шрёдингер в 1926 г. дал ей математическое обоснование и постулировал уравнение, положившее начало *волновой механике*. В 1929 г. за выдающиеся работы Луи де Бройль был удостоен Нобелевской премии по физике.

Луи де Бройль был иностранным членом Академии наук СССР.

Гейзенберг Вернер Карл (1901–1976).

Выдающийся немецкий физик-теоретик, один из создателей квантовой механики.

В возрасте 24 лет разработал первый вариант квантовой механики, за что был удостоен Нобелевской премии по физике (1932). В 26 лет сформулировал *принцип неопределенности*. Совместно с В. Паули разработал основы квантовой электродинамики. Дал математическое обоснование протонно-нейтронной модели атомного ядра (1932), независимо от других разработал первую теорию ядерных сил. В последние годы жизни пытался создать единую теорию поля. Интересны труды Гейзенберга по *философии естествознания*.

Шрёдингер Эрвин Рудольф Йозеф Александр (1887–1961).

Австрийский физик-теоретик, один из создателей квантовой механики. Лауреат Нобелевской премии по физике (1933). Член ряда академий наук мира, в том числе иностранный член Академии наук СССР (1934).

Э. Шрёдингеру принадлежит ряд фундаментальных результатов в области квантовой теории, которые легли в основу волновой механики: он постулировал уравнения для волн, связанных с материальными частицами (стационарное и зависящее от времени уравнение Шрёдингера). Кроме того, он является автором множества работ в различных областях физики: статистической механике и термодинамике, физике диэлектриков, теории цвета, электродинамике, общей теории относительности и космологии; он предпринял несколько попыток построения единой теории поля.

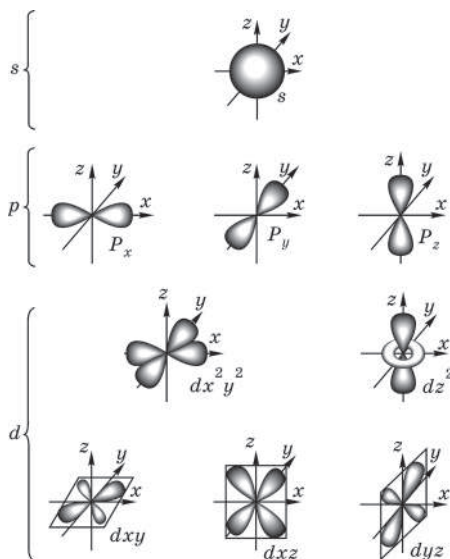


Рис. 4.2

Формы электронных облаков

2. *Побочное (или орбитальное) квантовое число l* характеризует энергию энергетического подуровня и определяет форму электронного облака; принимает целочисленные значения от нуля до $(n - 1)$. Число энергетических подуровней на каждом уровне равно номеру энергетического уровня.

Форма электронных облаков (рис. 4.2):

$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
s -подуровень	p -подуровень	d -подуровень
шар	объемная восьмерка	розетка

Электронное облако с $l = 3$ (f -подуровень) имеет более сложную форму.

Энергия данного подуровня характеризуется сочетанием n, l — сочетанием главного и побочного квантовых чисел. Например, энергия s -подуровня изменяется в зависимости от n следующим образом: $1s < 2s < 3s < 4s$ и т. д.

Энергия электронов на разных подуровнях одного уровня изменяется в зависимости от l следующим образом: $s < p < d < f$.

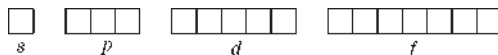
3. *Магнитное квантовое число m_l* характеризует энергию орбитали для данного уровня и подуровня и определяет ориентацию электронного облака в пространстве; принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$ ($-l, \dots, 0, \dots, +l$), всего $(2l + 1)$ значений.

Число значений m_l определяет число орбиталей одинаковой формы на данном подуровне, т. е. $(2l + 1)$ орбиталей:

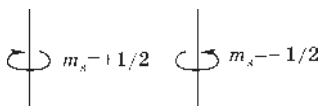
- s -подуровень ($l = 0$, шар), $m_l = 0$ — одна s -орбиталь;
- p -подуровень ($l = 1$, объемная восьмерка), $m_l = +1, 0, -1$ — три p -орбитали;
- d -подуровень ($l = 2$, розетка), $m_l = \pm 2, \pm 1, 0$ — пять d -орбиталей;
- f -подуровень ($l = 3$), $m_l = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$ — семь f -орбиталей.

Энергия данной орбитали характеризуется сочетанием n, l, m_l — сочетанием главного, побочного и магнитного квантовых чисел.

Графическое изображение орбиталей в подуровнях s, p, d, f :



4. *Спиновое квантовое число m_s* характеризует энергию вращения (спин) электрона вокруг своей оси и определяет направление этого вращения; принимает два значения: $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$. Знаки «+» и «-» характеризуют два взаимно противоположных направления вращения: условно — по часовой стрелке и против часовой стрелки:



Электроны, которые имеют одинаковые значения главного, орбитального и магнитного квантовых чисел и отличаются только значениями спинового квантового числа (имеют противоположные спины), находятся на одной орбитали и образуют одно общее электронное облако. Два электрона одной орбитали, которые имеют противоположные спины, притягиваются. Такие электроны называют спаренными*.

Условное обозначение спаренных электронов (электронная пара) — $[\uparrow\downarrow]$, $[\uparrow]$ — неспаренный электрон.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как можно охарактеризовать энергетическое состояние электрона в атоме?
2. Что вы знаете о каждом из четырех квантовых чисел? Дайте их названия, символы. Что они характеризуют, определяют и какие значения принимает каждое из них?
3. Сколько энергетических подуровней может содержать энергетический уровень с $n = 4$? Как обозначаются эти подуровни? Каково их графическое изображение?

4.5. ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ АТОМА. ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО УРОВНЯ

Принцип минимума энергии: в устойчивом состоянии электроны находятся на наиболее низких энергетических уровнях и подуровнях.

Это означает, что каждый новый электрон попадает в атоме на самый низкий (по энергии) свободный подуровень.

Для многоэлектронного атома энергия орбиталей на уровнях и подуровнях изменяется следующим образом:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s...$$

Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

Паули Вольфганг (1890–1958).

Австрийско-швейцарский физик, сформулировал закон, который стал известен как *принцип запрета Паули*, в частности, согласно которому «два электрона в системе не могут иметь одинаковые значения всех четырех квантовых чисел».

Принцип запрета Паули играет фундаментальную роль для понимания строения и поведения атомов, атомных ядер, свойств металлов и других физических явлений. Сам Паули использовал принцип запрета для того, чтобы объяснить магнитные свойства простых металлов и некоторых газов.

Лауреат Нобелевской премии по физике (1945). Кроме Нобелевской премии, Паули был награжден медалью Франклина Франклинского института (1952) и медалью Макса Планка Германского физического общества (1958). Он был членом Швейцарского физического общества, Американского физического общества, Американской ассоциации фундаментальных наук, а также иностранным членом Лондонского королевского общества.

* От слова «пара» — два.

Каждая орбиталь — это энергетическое состояние, которое характеризуется значениями трех квантовых чисел: n , l и m_l . Эти числа определяют размер, форму и ориентацию орбитали в пространстве.

Следовательно, на одной орбитали может быть не более двух электронов, и различаться они будут значением четвертого (спинового) квантового числа: $m_s = +1/2$ или $-1/2$. Например, для s -орбитали первого уровня:

- первый e имеет $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = +1/2$;
- второй e имеет $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = -1/2$.

В таблице 4.4 показано число орбиталей на подуровнях и на уровнях и максимальное число электронов на них в соответствии с принципом Паули. Из таблицы следует, что максимальное число электронов на энергетическом уровне можно определить по формуле $N(e)_{\max} = 2n^2$, где n — номер уровня.

Таблица 4.4

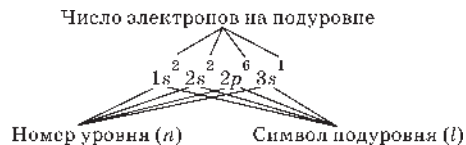
Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням

Квантовые числа				Максимальное число электронов на подуровне, $N(\bar{e}) = 2(2l + 1)$	Максимальное число электронов на энергетическом уровне, $N(\bar{e})_{\max} = 2n^2$
главное n , $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$	орбитальное l , $l = 0, 1, 2, 3, \dots (n - 1)$	магнитное m_l , $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$	спиновое m_s , $m_s = +1/2, -1/2$		
уровни	подуровни	орбитали	графическое изображение заполненного подуровня		
(K) $n = 1$	$l = 0$ (1s)	$m_l = 0$	1s	$2(1s^2)$	$1s^2 \Rightarrow 2\bar{e}$
(L) $n = 2$	$l = 0$ (2s) $l = 1$ (2p)	$m_l = 0$ $m_l = -1, 0, +1$	2s 2p	$2(2s^2)$ $6(2p^6)$	$\dots 2s^2 2p^6 \Rightarrow 8\bar{e}$
(M) $n = 3$	$l = 0$ (3s) $l = 1$ (3p) $l = 2$ (3d)	$m_l = 0$ $m_l = -1, 0, +1$ $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$	3s 3p 3d	$2(3s^2)$ $6(3p^6)$ $10(3d^{10})$	$\dots 3s^2 3p^6 3d^{10} \Rightarrow 18\bar{e}$
(N) $n = 4$	$l = 0$ (4s) $l = 1$ (4p) $l = 2$ (4d) $l = 3$ (4f)	$m_l = 0$ $m_l = -1, 0, +1$ $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	4s 4p 4d 4f	$2(4s^2)$ $6(4p^6)$ $10(4d^{10})$ $14(4f^{14})$	$\dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} \Rightarrow 32\bar{e}$

Распределение электронов по уровням и подуровням (электронные конфигурации атомов) записывают в виде электронных формул. Они показывают распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням.

В той же таблице (графа 5) приведены электронные формулы (электронные конфигурации) завершенных (заполненных) уровней. Электронные формулы следует читать так: $1s^2$ — один эс два; $2s^2 2p^6$ — два эс два, два пэ шесть и т. д. Первая цифра показывает номер уровня (значение n), а цифра над обозначением подуровня — число электронов на подуровне.

Например, электронная формула атома $_{11}\text{Na}$ записывается так:



Правило Хунда: при формировании электронного подуровня электроны заполняют максимальное число свободных орбиталей так, чтобы число электронов с одинаковым спином было наибольшим.

Хунд (Гунд) Фридрих (1896–1997).

Немецкий физик-теоретик. Работы посвящены квантовой механике, спектроскопии (систематика атомных и молекулярных спектров), магнетизму, квантовой химии, истории физики. Принимал участие (наравне с Р. С. Малликоном и Дж. Э. Леннард-Джонсом, 1928–1932) в разработке основного метода квантовой химии — *метода молекулярных орбиталей*. Сформулировал (1927) правило, определяющее порядок заполнения атомных орбиталей электронами (правило Хунда).

Правило Хунда необходимо для написания графических электронных формул (см. п. 4.7).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие три принципа лежат в основе формирования электронной оболочки атома?
2. Сколько электронов может находиться на одной орбитали?
3. Как изображают изменение энергии орбиталей на уровнях и подуровнях в многоэлектронном атоме?
4. Чему равно максимальное число электронов на третьем энергетическом уровне, на четвертом энергетическом уровне?

4.6. ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Структура электронной оболочки атома и положение элемента в периодической системе связаны между собой. Зная положение элемента в периодической системе, можно показать структуру электронной оболочки атома любого элемента.

Порядковый номер элемента в периодической системе показывает заряд ядра его атома и число электронов в атоме.

Номер периода соответствует числу энергетических уровней в электронной оболочке атомов всех элементов данного периода.

Номер группы соответствует, как правило, числу валентных электронов в атомах элементов данной группы.

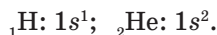
Валентные электроны — это электроны последних энергетических уровней. Валентные электроны имеют максимальную энергию и участвуют в образовании химической связи между атомами в молекулах.

В атомах элементов главных подгрупп (А) все валентные электроны находятся на последнем энергетическом уровне, и их число равно номеру группы.

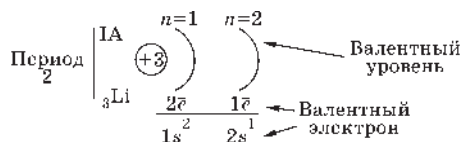
В атомах элементов побочных подгрупп (В) на последнем энергетическом уровне находится не более двух электронов, остальные валентные электроны находятся на предпоследнем энергетическом уровне. Общее число валентных электронов также, как правило, равно номеру группы.

Электронная конфигурация атомов элементов малых периодов

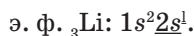
Первый период. Электронные формулы, которые изображают электронные конфигурации атомов водорода и гелия, имеют вид:



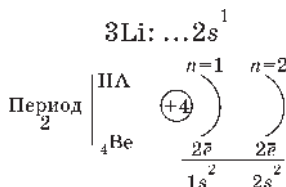
Второй период. В атомах элементов второго периода два энергетических уровня. На первом уровне может быть не более двух электронов, остальные электроны будут находиться на втором уровне. Электроны второго уровня — это валентные электроны. Структуру электронной оболочки атомов некоторых элементов второго периода можно показать следующими схемами:



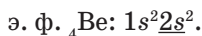
Электронная формула (э. ф.) атома лития:



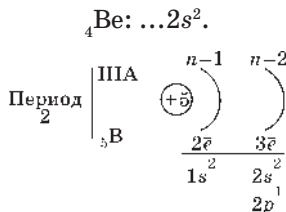
Электронная формула валентного уровня атома лития:



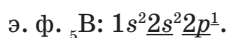
Электронная формула атома бериллия:



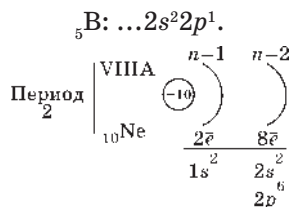
Электронная формула валентного уровня атома бериллия:



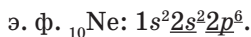
Электронная формула атома бора:



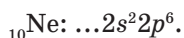
Электронная формула валентного уровня атома бора:



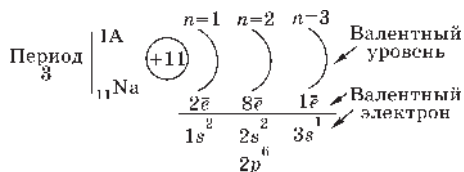
Электронная формула атома неона:



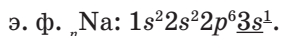
Электронная формула валентного уровня атома неона:



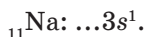
Третий период. В атомах элементов третьего периода три энергетических уровня. На первом уровне два электрона, на втором — восемь электронов, остальные электроны будут заполнять третий энергетический уровень — это валентные электроны.



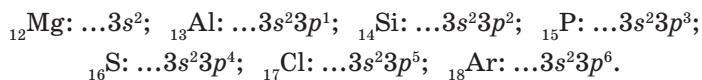
Электронная формула атома натрия:



Электронная формула валентного уровня атома натрия:



Электронные формулы валентных уровней атомов остальных элементов третьего периода будут следующие:

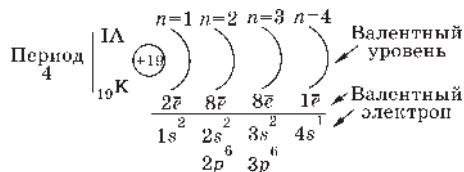


На третьем энергетическом уровне у атомов элементов третьего периода $3d$ -подуровень остался свободным (незаполненным).

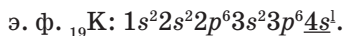
Электронная конфигурация атомов элементов больших периодов

Четвертый период. Это большой период. Он содержит элементы главных и побочных подгрупп.

В атомах элементов четвертого периода четыре энергетических уровня. Валентные электроны элементов главных подгрупп (K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr) находятся на четвертом (последнем) уровне. Валентные электроны элементов побочных подгрупп (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) находятся на четвертом (только $2e$ или $1e$) и на третьем (предпоследнем) уровне, например:



Электронная формула атома калия:

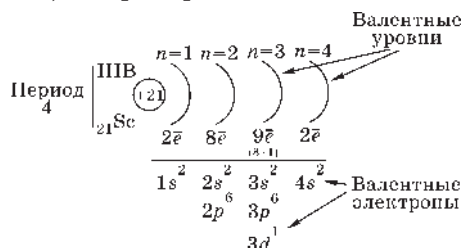


Электронная формула валентного уровня атома калия:



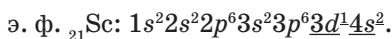
В атомах элементов четвертого периода $_{19}\text{K}$ и $_{20}\text{Ca}$ заполняется $4s$ -подуровень, а не $3d$ -подуровень. Это происходит в соответствии с принципом минимума энергии, так как энергия $4s$ -подуровня меньше, чем энергия $3d$ -подуровня (см. п. 4.5).

В четвертом периоде после $_{20}\text{Ca}$ следуют десять элементов побочных подгрупп — от $_{21}\text{Sc}$ до $_{30}\text{Zn}$. В атомах этих элементов заполняется $3d$ -подуровень (10 электронов по одному на 10 элементов), например:

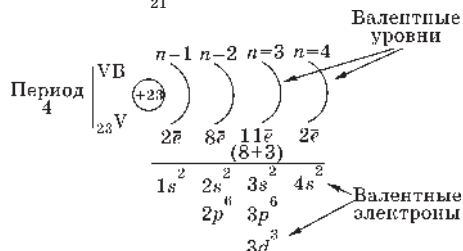
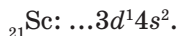


Число электронов на последнем энергетическом уровне — $2e$, число электронов на предпоследнем уровне находим по разности: $21 - (2 + 8 + 2) = 9e$. Число $3d$ -электронов находим по разности: $9 - (2 + 6) = 1e$.

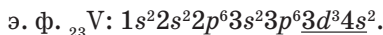
Электронная формула атома скандия:



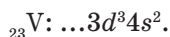
Конфигурация валентных электронов атома скандия:



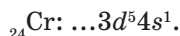
Электронная формула атома ванадия:



Конфигурация валентных электронов атома ванадия:

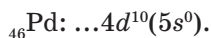


Конфигурация валентных электронов атома хрома:

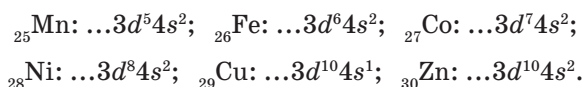


В атоме хрома конфигурация валентных электронов $\dots 3d^4 4s^2$ нарушается вследствие явления «провала» электрона (один электрон с подуровня $4s$ переходит на подуровень $3d$).

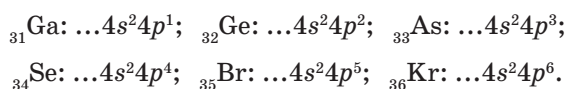
Явление «провала» электрона характерно и для других элементов. Так, 9 элементов побочных подгрупп — ${}_{24}\text{Cr}$, ${}_{29}\text{Cu}$, ${}_{41}\text{Nb}$, ${}_{42}\text{Mo}$, ${}_{44}\text{Ru}$, ${}_{45}\text{Rh}$, ${}_{47}\text{Ag}$, ${}_{78}\text{Pt}$, ${}_{79}\text{Au}$ — имеют $1e$ на последнем уровне, а один элемент — ${}_{46}\text{Pd}$ — вообще не имеет электронов на последнем уровне:



Конфигурации валентных электронов в атомах других элементов четвертого периода следующие:



После заполнения $3d$ -подуровня третий энергетический уровень полностью завершен, в атомах следующих после цинка элементов (этих элементов шесть), заполняется $4p$ -подуровень:



В периодической системе различают s -, p -, d -, f -элементы в зависимости от того, какой подуровень заполняется электронами (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Классификация химических элементов по строению их атомов

Тип элемента	Электронная конфигурация валентных уровней
s -элементы — металлы IA и IIA, а также неметаллы ${}_1\text{H}$ и ${}_2\text{He}$	$\dots ns^{1-2}$
p -элементы — металлы и неметаллы от IIIA до VIIIA, кроме ${}_1\text{H}$ и ${}_2\text{He}$	$\dots ns^2 np^{1-6}$
d -элементы — металлы от IB до VIIIB	$(n-1)d^{1-10} ns^{2(1)}$
f -элементы — металлы лантаноиды (NN58-71) и актиноиды (NN90-103)	Не рассматриваем

В четвертом периоде два s -элемента ($\dots 4s^{1-2}$) — ${}_{19}\text{K}$ и ${}_{20}\text{Ca}$, десять d -элементов ($\dots 3d^{1-10} 4s^2$) — от ${}_{21}\text{Sc}$ до ${}_{30}\text{Zn}$ — и шесть p -элементов ($\dots ns^2 np^{1-6}$) — от ${}_{31}\text{Ga}$ до ${}_{36}\text{Kr}$. На четвертом энергетическом уровне у атомов четвертого периода $4d$ - и $4f$ -подуровни остались свободными.

В соответствии с принципом минимума энергии у элементов следующих больших периодов (пятый, шестой и седьмой) закономерность заполнения подуровней повторяется: после двух s -элементов ($\dots ns^{1-2}$) следуют десять d -элементов ($\dots (n-1)d^{1-10} ns^2$) и затем шесть p -элементов ($\dots ns^2 np^{1-6}$). В шестом и седьмом периодах между s - и d -элементами дополнительно появляется по четырнадцать f -элементов: лантаноиды ${}_{58}\text{Ce}$ – ${}_{71}\text{Lu}$ в шестом периоде (заполняется $4f$ -подуровень) и актиноиды ${}_{90}\text{Th}$ – ${}_{103}\text{Lr}$ в седьмом периоде (заполняется $5f$ -подуровень).

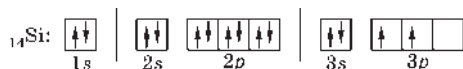
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Каков физический смысл понятий «порядковый номер элемента», «номер периода», «номер группы»?
2. Что такое валентные электроны?
3. Что общего у всех элементов побочных подгрупп?
4. С каких элементов начинается и какими элементами заканчивается заполнение подуровней: а) $3s$; б) $3p$; в) $4d$; г) $4f$?
5. Назовите элементы, у которых электронная конфигурация валентных уровней объясняется явлением «провала» электрона.
6. Расскажите о классификации химических элементов по строению их атомов.

4.7. ВАЛЕНТНОСТЬ. ОСНОВНОЕ И ВОЗБУЖДЕННОЕ СОСТОЯНИЯ АТОМА

Структуру электронной оболочки атома элемента можно показать с помощью графической электронной формулы. Графическое изображение подуровней показано в таблице 4.4. Распределение электронов по орбиталиям на подуровне подчиняется правилу Хунда (см. п. 4.5).

Например, зная электронную конфигурацию атома кремния ${}_{14}\text{Si}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, можно показать графическую электронную формулу атома кремния следующей схемой:



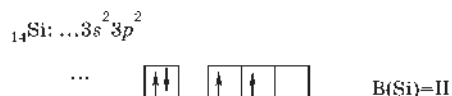
Валентность элемента определяется числом неспаренных электронов в атоме, так как неспаренные электроны могут принимать участие в образовании химической связи между атомами в молекулах.

Графическое изображение структуры электронной оболочки атома дает возможность определить число неспаренных электронов в атоме, а следовательно, валентность элемента.

Неспаренные электроны находятся на валентных подуровнях атома.

Электронная конфигурация атома, которая соответствует положению элемента в периодической системе, характеризует основное состояние атома (состояние с минимальной энергией).

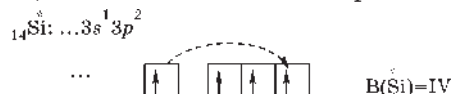
Например, основное состояние атома кремния:



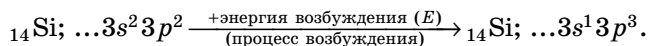
Валентность (В) кремния в основном состоянии равна двум, так как атом имеет два неспаренных электрона.

Возбужденное состояние — это новое энергетическое состояние атома с новым распределением электронов в пределах валентного уровня.

Возбужденное состояние атома кремния: валентность кремния в возбужденном состоянии равна четырем, так как атом имеет четыре неспаренных электрона.

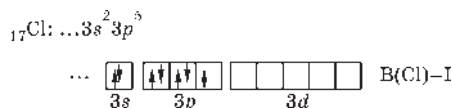


Возбужденное состояние атома можно получить в результате распаривания (разделения) электронных пар путем перевода электронов на свободные орбитали в пределах валентного уровня. Чтобы распарить электроны, нужно затратить энергию, которая называется энергией возбуждения, а процесс распаривания электронов называется процессом возбуждения:

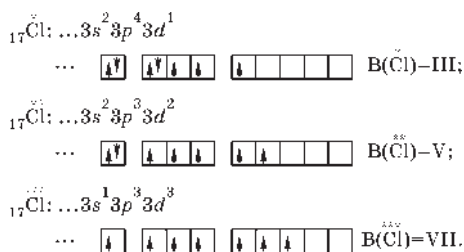


Переменная валентность многих элементов (серы, фосфора, хлора и др.) объясняется возможностью перехода атомов в возбужденное состояние.

Например, в атоме хлора на последнем энергетическом уровне есть пять свободных d -орбиталей:



Путем последовательного перевода электронов на свободные d -орбитали можно получить возбужденные валентные состояния атома хлора:



В отличие от хлора, фтор — электронный аналог хлора — имеет постоянную валентность, равную I. Другие валентные состояния для фтора невозможны, так как на валентном уровне в атоме фтора нет свободных орбиталей:



Валентные электроны не могут перейти на другие, более высокие уровни, так как требуется слишком большая энергия.

Распаривание электронов в атомах происходит при химической реакции. Источником энергии возбуждения может быть энергия тепла, света или энергия, которая выделяется при образовании новых веществ (энергия химической реакции).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Чем отличаются электронные конфигурации атома в основном и возбужденном состояниях? Приведите примеры.
2. Почему атом фтора не имеет возбужденного состояния?

4.8. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМА

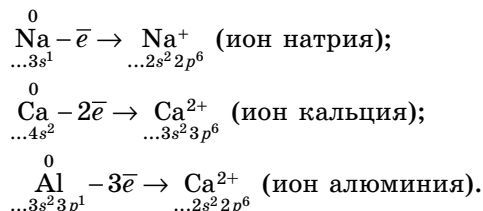
Электроотрицательность

Атомы элементов могут отдавать (терять) электроны и превращаться в положительно заряженные ионы.

Энергия, которая необходима для отрыва электрона от нейтрального атома элемента, называется энергией ионизации (I , кДж/моль), или потенциалом ионизации (эВ).*

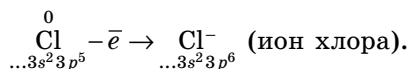
Атомы металлов на внешнем энергетическом уровне обычно имеют один или два электрона (Al — три электрона, Pb, Ge и Sn — четыре электрона).

Внешние электроны в атомах металлов слабо связаны с ядром, поэтому металлы имеют низкие значения энергии ионизации. Вследствие этого атомы металлов легко теряют внешние электроны и превращаются в положительные ионы, например:



Наименьшие значения энергии ионизации имеют щелочные металлы: Cs, Rb, K, Na и Li (в таком порядке расположения металлов энергия ионизации увеличивается).

Атомы неметаллов могут не только отдавать, но и присоединять электроны с образованием отрицательных ионов, например:



Энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому неметалла, называется энергией сродства к электрону (E , кДж/моль, эВ).

Таким образом, металлы могут только отдавать электроны, а неметаллы — и отдавать, и присоединять электроны, поэтому металлы в соединениях проявляют только положительные степени окисления, а неметаллы — и положительные, и отрицательные.

Электроотрицательностью (ЭО) элемента называется способность атомов данного элемента удерживать электроны (как электроны своей электронной оболочки, так и дополнительные электроны в случае неметаллов).

Электроотрицательность определяют как полусумму энергий ионизации и сродства к электрону:

$$\text{ЭО} = \frac{I + E}{2}.$$

На практике пользуются более удобной величиной — *относительной электроотрицательностью* (ОЭО), которая характеризует способность атома притягивать

* 1 эВ соответствует энергии ионизации 96,49 кДж/моль.

общую электронную пару в молекуле (см. п. 5.1). Электроотрицательность любого элемента определяют относительно электроотрицательности атома лития. Тогда ОЭО атома любого элемента X можно рассчитать по формуле

$$\text{ОЭО} = \frac{\text{ЭО}(X)}{\text{ЭО}(\text{Li})}.$$

Значения ОЭО для некоторых элементов главных подгрупп первых пяти периодов (кроме инертных газов) приведены в таблице 4.6. Можно заметить, что с увеличением порядкового номера элемента значения ОЭО изменяются периодически. Изменение значений ОЭО подтверждает характер изменения свойств элементов в периодах и группах. Относительная электроотрицательность является важной характеристикой элемента. Значение ОЭО указывает на металлический или неметаллический характер элемента. Чем меньше значение ОЭО, тем сильнее выражены металлические свойства элемента. И наоборот, чем больше значение ОЭО, тем сильнее неметаллические свойства элемента.

Таблица 4.6
Относительная электроотрицательность
элементов (ОЭО)

H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,2	S 2,6	Cl 3,1
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,5

В периодах значения ОЭО элементов увеличиваются слева направо. В главных подгруппах значения ОЭО уменьшаются сверху вниз.

Максимальные значения ОЭО имеют элементы главных подгрупп, расположенные в правом верхнем углу периодической таблицы: $\text{ОЭО}(\text{F}) = 4,0$; $\text{ОЭО}(\text{O}) = 3,5$; $\text{ОЭО}(\text{Cl}) = 3,1$. Это самые активные неметаллы. Минимальные значения ОЭО имеют элементы главных подгрупп, расположенные в левом нижнем углу периодической таблицы: $\text{ОЭО}(\text{Cs}) = 0,7$. Это самый активный металл.

ОЭО определяет характер связи, которую атом данного элемента может образовать с атомами других элементов (см. главу 5).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое электроотрицательность элемента? Как это свойство элемента связано с такими характеристиками атома, как энергия ионизации и энергия сродства к электрону?
2. Что характеризует относительная электроотрицательность элемента (ОЭО)? Как ее определяют?
3. Как изменяется ОЭО элементов в периодах и главных подгруппах периодической системы?

4.9. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТА ПО ЕГО ПОЛОЖЕНИЮ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

На основании положения элемента в периодической системе можно дать характеристику элемента, которая включает:

1) положение элемента в периодической системе (порядковый номер, номер периода, группа, подгруппа);

2) строение атома (заряд и состав ядра, структура электронной оболочки, электронная конфигурация валентных уровней, валентность в основном и возбужденном состояниях);

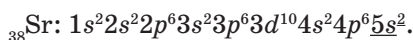
3) тип элемента (*s*-, *p*-, *d*-, *f*-элемент), характер элемента (металл, неметалл), формулу и характер высшего оксида, а также соответствующего гидрата, уравнения реакций, доказывающие характер оксида и соответствующего ему гидрата.

Например, дадим характеристику элементов № 38 и 34 по их положению в периодической системе.

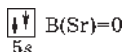
1. Находим элемент № 38 в периодической таблице: это стронций ${}_{38}\text{Sr}$. Он расположен в пятом периоде, II группе, главной подгруппе (подгруппа ПА).

2. Так как порядковый номер характеризует заряд ядра, число протонов в нем и число электронов в электронной оболочке атома, то $Z = +38$, $N({}_1^1p) = 38$, $N(e) = 38$, $A_r(\text{Sr}) = 87,62$. Это ближе всего к числу 88, следовательно, главный изотоп стронция характеризуется массовым числом $A = 88$. Число нейтронов в ядре этого изотопа $N({}_0^1n) = A - N({}_1^1p) = 88 - 38 = 50$.

Электронная конфигурация атома стронция выражается следующей электронной формулой:



Электронная конфигурация валентного уровня $\dots 5s^2$, что соответствует двум спаренным электронам и валентности 0 в основном состоянии:



Атом стронция может быть переведен в возбужденное состояние



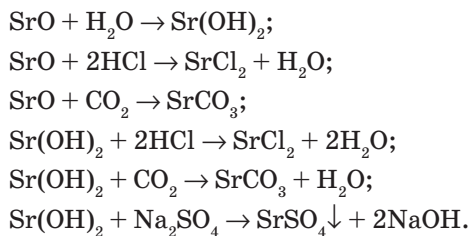
Это соответствует валентности II: $\text{B}(\text{Sr}^{*}) = \text{II}$.

3. Стронций — *s*-элемент. Он находится в периодической системе слева от границы, которая разделяет металлы и неметаллы. Следовательно, ${}_{38}\text{Sr}$ — металл. Высший оксид стронция — SrO . Оксиды металлов в степени окисления +2 обычно являются основными оксидами, следовательно, SrO — основной оксид.

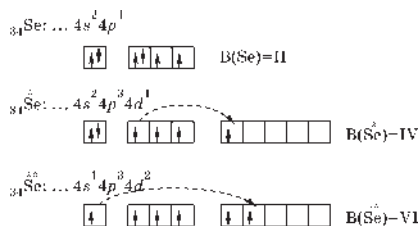
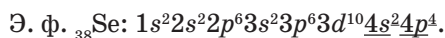
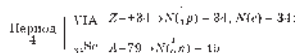
Максимальная степень окисления стронция, равная номеру группы, +2.

В главных подгруппах сверху вниз усиливаются основные свойства оксидов и гидроксидов, поэтому гидроксид стронция $\text{Sr}(\text{OH})_2$ должен быть более сильным основанием, чем гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который является сильным растворимым основанием (щелочью). Следовательно, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ — щелочь, и оксид стронция должен реагировать с водой.

Основной характер оксида и гидроксида стронция можно доказать следующими уравнениями реакций:

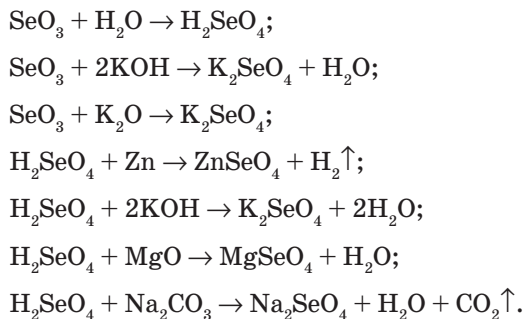


Элемент № 34 — селен ${}_{34}\text{Se}$.



Селен — p -элемент, неметалл. $\text{ОЭ}(\text{Se}) = 2,4$. Селен имеет переменную валентность (II, IV, VI). Высший оксид SeO_3 — кислотный оксид; H_2SeO_4 — кислота.

Кислотный характер высшего оксида селена и его гидрата можно доказать следующими уравнениями реакций:



В периодической системе с возрастанием порядкового номера элемента свойства атомов элементов, а также свойства простых и сложных веществ, образованных этими элементами, периодически повторяются, так как периодически повторяются аналогичные конфигурации валентных электронов в атомах. В этом состоит физический смысл периодического закона.

Элементы, расположенные в одной группе, имеют аналогичные электронные конфигурации валентных уровней. Они называются *электронными аналогами*.

Электронные аналоги имеют не только аналогичные электронные конфигурации валентных уровней, но и, как следствие, аналогичные формы соединений

элементов — оксидов и их гидратов. С помощью периодической системы можно определить формулы возможных соединений и их свойства.

Так, например, вероятная формула высшего оксида рения должна быть Re_2O_7 , а его гидрата HReO_4 , так как рений является электронным аналогом марганца (VIIB подгруппа), соединения которого нам знакомы (Mn_2O_7 и HMnO_4). Вероятная формула высшего оксида теллура должна быть TeO_3 , а его гидрата H_2TeO_4 , так как теллур является электронным аналогом серы (VIA подгруппа), соединения которой (SO_3 и H_2SO_4) нам известны.

В подгруппах наблюдается закономерное изменение свойств элементов-аналогов. На основе этой закономерности можно предсказывать свойства неизвестных элементов, что и сделал Д.И. Менделеев в 1869 г. для $_{31}\text{Ga}$, $_{21}\text{Sc}$, $_{32}\text{Ge}$ и других элементов. С этой же целью и современные химики и физики используют периодическую систему.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику элементов по положению их в периодической системе:
а) № 20; б) № 33; в) № 22.
2. В чем состоит физический смысл периодического закона?
3. Каково значение периодического закона для науки?

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Атомы или ионы соединяются друг с другом с образованием простых и сложных веществ. Между частицами, из которых состоит вещество, существуют химические связи.

Химическая связь — это взаимодействие, которое удерживает вместе два или несколько атомов, ионов, молекул или любую комбинацию этих частиц.

Химическая связь осуществляется валентными электронами.

Химическая связь объясняется взаимодействием положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов, т. е. химическая связь имеет электрическую природу.

При образовании химической связи всегда происходит выделение энергии, так как энергия многоатомной системы всегда меньше, чем энергия изолированных атомов.

Различают три основных типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую.

5.1. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Химическая связь между атомами, которая осуществляется общими электронными парами, называется ковалентной.

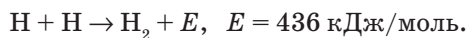
Общие представления о ковалентной связи

Рассмотрим образование ковалентной связи между двумя атомами водорода.

При сближении атомов водорода между ними возникают два вида взаимодействий:

- силы отталкивания между ядрами и между электронами разных атомов;
- силы притяжения между электронами и ядрами атомов.

При образовании молекулы водорода из изолированных атомов выделяется энергия (E):



На рисунке 5.1 показана зависимость потенциальной энергии E от расстояния между ядрами r для молекулы H_2 .

Когда атомы водорода находятся на большом расстоянии друг от друга, они не взаимодействуют (точка А); потенциальная энергия равна нулю.

Атомы водорода с противоположно направленными спинами $\uparrow\downarrow$ (кривая 1) при сближении (r уменьшается) притягиваются друг к другу, при этом потенциальная

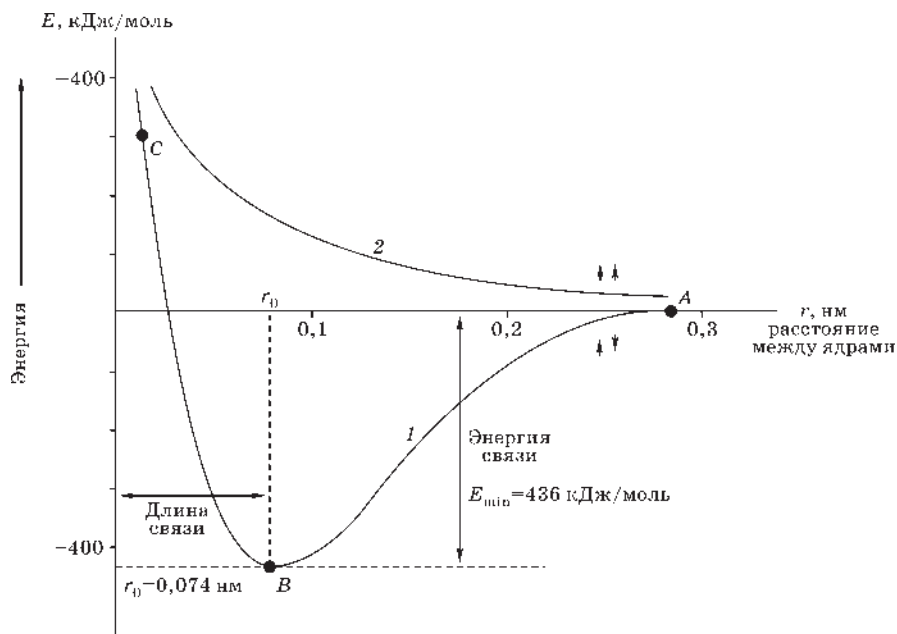


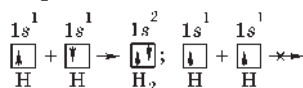
Рис. 5.1

Зависимость потенциальной энергии (E) от расстояния между ядрами (r) для молекулы H_2

энергия уменьшается (отрезок кривой AB). При расстоянии между ядрами r_0 наступает равновесие между силами притяжения и отталкивания, что соответствует минимуму потенциальной энергии (точка B). Это расстояние называется *длиной связи*. Минимум на кривой потенциальной энергии соответствует *энергии связи*. При дальнейшем сближении ядер ($r < r_0$) потенциальная энергия увеличивается (отрезок кривой BC). Для молекулы H_2 экспериментально установлено, что r_0 (длина связи) равно 0,074 нм, а E_{\min} (энергия связи) равна 436 кДж/моль.

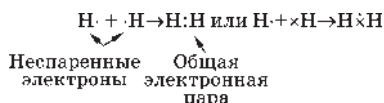
Если спины электронов атомов, которые взаимодействуют, параллельны $\uparrow\uparrow$ (кривая 2), то потенциальная энергия увеличивается и химическая связь не образуется.

Таким образом, химическая связь возникает при взаимодействии атомов с противоположными спинами электронов:

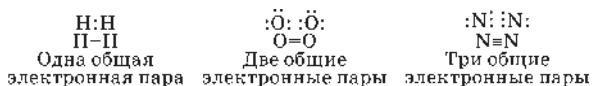


В результате образования ковалентной связи между атомами возникает одна или несколько общих электронных пар. Образование общей электронной пары происходит при взаимодействии атомов, которые имеют неспаренные электроны.

Образование ковалентной связи изображают с помощью электронных формул, в которых валентные электроны обозначают точками (или крестиками), например:



В структурных формулах общую электронную пару изображают линией, что соответствует одной единице связи:



Ковалентная связь обычно образуется между атомами неметаллов.

Согласно квантово-механической теории строения атома химическая связь возникает в результате взаимного перекрывания атомных орбиталей (АО), которые имеют противоположные спины электронов. В результате этого перекрывания образуется общее молекулярное облако — *молекулярная орбиталь* (МО).

Область пространства между ядрами с максимальной электронной плотностью соответствует химической связи. Эта область высокой электронной плотности с отрицательным зарядом притягивает к себе оба положительно заряженных ядра атомов водорода, в результате чего образуется химическая связь (рис. 5.2).

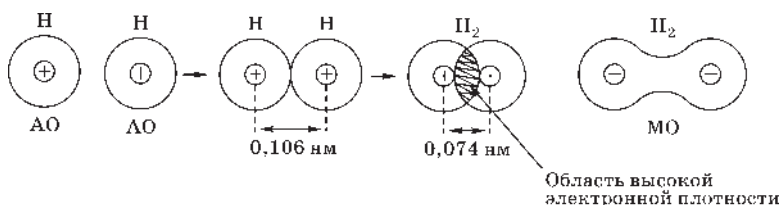


Рис. 5.2

Образование ковалентной связи при перекрывании атомных орбиталей водорода

Механизм образования ковалентной связи

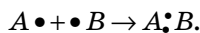
Для объяснения механизма образования ковалентной связи используют метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

В *методе валентных связей* рассматривается перекрывание атомных орбиталей валентных электронов атомов.

В *методе молекулярных орбиталей* молекулу рассматривают как целое и на основании законов квантовой механики рассчитывают распределение электронной плотности по всей молекуле.

Согласно методу валентных связей существуют два механизма образования ковалентной связи: обменный и донорно-акцепторный.

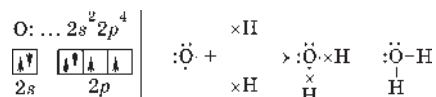
Обменный механизм образования ковалентной связи можно изобразить следующей схемой:



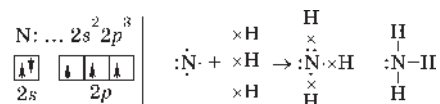
По *обменному механизму* на образование ковалентной связи каждый атом дает один или несколько неспаренных электронов, которые образуют общие электронные пары.

Рассмотрим образование ковалентной связи в молекулах воды H_2O и аммиака NH_3 .

H_2O . Атом водорода Н имеет только один электрон: Н, $1s^1 [\uparrow]$; атом кислорода О имеет на внешнем энергетическом уровне два неспаренных электрона, следовательно, он может образовать две ковалентные связи:



NH_3 . Атом азота N имеет на внешнем энергетическом уровне три неспаренных электрона, следовательно, он может образовать три ковалентные связи:



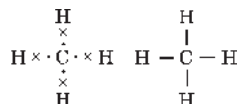
В случае молекулы азота N_2



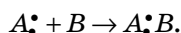
Число ковалентных связей, которые может образовать атом по обменному механизму, равно числу неспаренных электронов на валентном энергетическом уровне атома.

При образовании химических связей атомы переходят в возбужденное состояние, что приводит к увеличению числа неспаренных электронов (см. п. 4.7).

Например, если в основном состоянии атом углерода C имеет на внешнем энергетическом уровне два неспаренных электрона и может образовать две ковалентные связи, то в возбужденном состоянии атом углерода C имеет на внешнем энергетическом уровне четыре неспаренных электрона и поэтому может образовать четыре ковалентные связи:

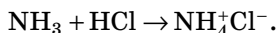


Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи можно изобразить следующей схемой:



По донорно-акцепторному механизму на образование ковалентной связи один атом (донор) дает неподеленную электронную пару, а другой атом (акцептор) дает свободную орбиталь.

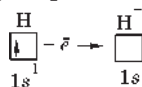
Например, рассмотрим образование иона аммония NH_4^+ :



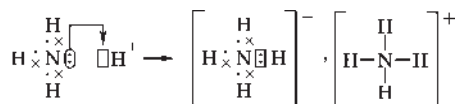
В молекуле аммиака у атома азота имеется неподеленная электронная пара:



Ион водорода H^+ имеет свободную орбиталь:



Образование иона аммония NH_4^+ можно изобразить схемой:



Атом азота N является донором электронной пары, а ион водорода H⁺ — акцептором.

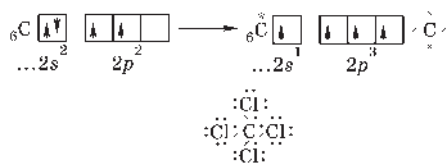
В ионе аммония все четыре ковалентные связи равноценны, но они образованы по разным механизмам: три связи — по обменному механизму и одна связь — по донорно-акцепторному.

Максимальное число ковалентных связей, которые может образовывать атом, равно числу орбиталей, которые использует атом для образования связей.

Например, у атома азота на внешнем энергетическом уровне есть четыре орбитали (одна *s*- и три *p*-), следовательно, атом азота может максимально образовывать четыре ковалентные связи.

При образовании ковалентной полярной связи может происходить гибридизация атомных орбиталей.

Например, при образовании химической связи в молекуле CCl₄ атом углерода переходит в возбужденное состояние:



Возбужденный атом углерода ${}_6\text{C}$ имеет электроны разных энергетических состояний: один *s*-электрон и три *p*-электрона, но образует в молекуле CCl₄ четыре одинаковые ковалентные полярные связи C—Cl. Комбинация одной *s*- и трех *p*-орбиталей дает четыре гибридные орбитали атома углерода типа sp^3 .

При гибридизации атомных орбиталей (АО) исходная форма и энергия орбиталей изменяются и образуются орбитали новой одинаковой формы, энергии которых равны. Число гибридных АО равно числу исходных АО, которые участвуют в гибридизации. Возможные типы гибридизации атомных орбиталей показаны в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Типы гибридизации атомных орбиталей

Тип гибридизации	Число гибридных АО	Пример молекулы
sp	2 { одна <i>s</i> - одна <i>p</i> -	BeCl ₂ * ₄ Be ...2s ¹ 2p ¹
sp^2	3 { одна <i>s</i> - две <i>p</i> -	BCl ₃ * ₅ B...2s ¹ 2p ²
sp^3	4 { одна <i>s</i> - три <i>p</i> -	CCl ₄ * ₆ C...2s ¹ 2p ³

По методу молекулярных орбиталей образование ковалентной связи в молекуле H₂ объясняется следующим образом: при сближении и перекрывании двух АО образуются две МО, внутри которых находятся оба ядра. Одна из этих МО имеет минимум энергии, и ее занимает общая электронная пара. Молекулярная орбиталь

с минимальной энергией называется связывающей, ее обозначают σ (сигма) — МО. Другая молекулярная орбиталь имеет большую энергию, чем исходные АО. Эта молекулярная орбиталь называется разрыхляющей, или антисвязывающей; ее обозначают σ^* — МО.

Молекулярная орбиталь — это объем пространства в молекуле, где вероятность нахождения электрона превышает 90%.

На энергетических диаграммах образования ковалентных связей по ММО атомные орбитали обычно изображают квадратиками, а молекулярные орбитали — кружками.

На рисунке 5.3 показана энергетическая диаграмма образования химической связи в молекуле H_2 .

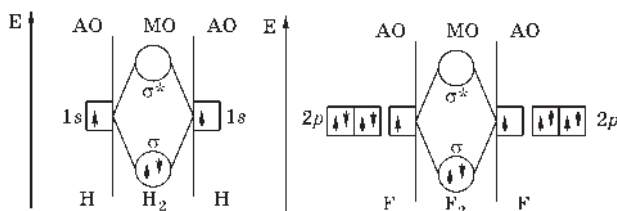


Рис. 5.3

Энергетическая диаграмма образования химической связи в молекуле H_2

Свойства ковалентной связи

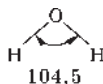
Основными параметрами химической связи являются ее *энергия, длина, кратность и полярность*. Ковалентная связь характеризуется также *насыщаемостью и направленностью*.

Насыщаемость называется способность атома образовывать определенное число ковалентных связей.

Ковалентная связь между двумя атомами располагается таким образом, чтобы обеспечить максимальное перекрывание электронных облаков, т. е. ковалентная связь имеет определенную направленность в пространстве.

Валентный угол, или угол связи, — это угол между направлениями двух химических связей.

Например, валентный угол в молекуле воды равен $104,5^\circ$:



Электронные облака имеют разную форму и разную ориентацию в пространстве, поэтому они могут перекрываться разными способами.

Если электронные облака перекрываются по линии, которая соединяет центры атомов, образуется σ -связь (сигма-связь). Образование σ -связей при перекрывании орбиталей $s-s$, $s-p$ и $p-p$ изображено на рисунке 5.4.

Если орбитали двух атомов перекрываются перпендикулярно линии σ -связи по обе стороны от σ -связи, то образуется π -связь (пи-связь). На рисунке 5.5 показано образование одной σ - и двух π -связей при образовании молекул азота N_2 .

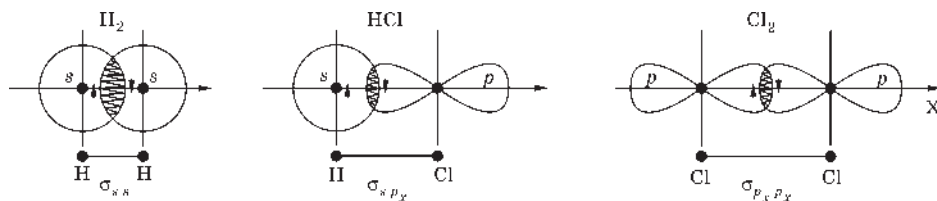


Рис. 5.4

Образование σ -связей в молекулах H_2 , HCl и Cl_2

Энергия связи (E) — это количество энергии, которое требуется для разрыва химических связей в веществе количеством 1 моль. Например, энергия связи в молекуле водорода (E_{H-H}) равна 436 кДж/моль. Это значит, что для разрыва всех связей в $6,02 \cdot 10^{23}$ молекулах H_2 требуется энергия, равная 436 кДж.

Длиной связи (l) называют расстояние между ядрами в химически связанных атомах. Например, длина связи $H-O$ в молекуле H_2O равна 0,096 нм.

Кратность связи — это число общих электронных пар, которые участвуют в образовании ковалентной химической связи. Например, молекула хлора Cl_2 образуется с помощью одной общей электронной пары:



Химическая связь, которая образована одной общей электронной парой, называется **одинарной связью** (кратность связи — 1).

Молекула кислорода O_2 образуется с помощью двух общих электронных пар:



Химическая связь, которая образована двумя общими электронными парами, называется **двойной** (кратность связи — 2).

В любой двойной связи одна связь σ , а другая π . Молекула азота N_2 образуется с помощью трех общих электронных пар:



Химическая связь, которая образована тремя общими электронными парами, называется **тройной** (кратность связи — 3).

В любой тройной связи одна связь σ , а две другие π . Двойная и тройная связи называются кратными связями. В таблице 5.2 показана зависимость между энергией связи, длиной и кратностью связи в молекулах F_2 , O_2 и N_2 .

Таблица 5.2

Параметры ковалентной связи в молекулах F_2 , O_2 и N_2

Молекула	Связь	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм	Кратность связи
F_2	$F-F$	139	0,142	1
O_2	$O=O$	494	0,121	2
N_2	$N \equiv N$	945	0,109	3

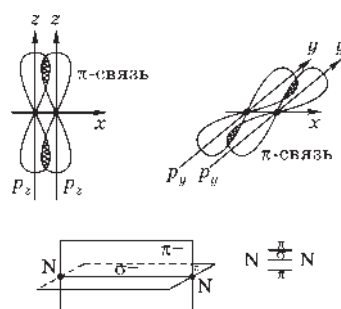


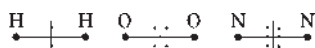
Рис. 5.5

Образование химических связей в молекуле азота

Чем больше кратность связи, тем больше энергия связи и меньше длина связи, следовательно, тем прочнее эта связь.

Важной характеристикой ковалентной связи является ее полярность.

В молекулах простых веществ общие электронные пары расположены симметрично относительно ядер атомов:



Ковалентная связь, в которой общие электронные пары расположены симметрично относительно ядер атомов, называется ковалентной неполярной связью.

Если соединяются атомы с одинаковыми значениями относительной электроотрицательности (ОЭО), между ними возникает неполярная связь, поэтому молекулы простых веществ неполярны. Например, H_2 , Cl_2 , Br_2 , O_2 , N_2 — это неполярные молекулы.

Если ковалентная связь образуется между атомами разных элементов, которые имеют разную ОЭО, то общие электронные пары смещаются к более электроотрицательному атому.

Ковалентная связь, в которой общие электронные пары смещаются к более электроотрицательному атому, называется ковалентной полярной связью.

Например, в молекуле хлороводорода HCl общая электронная пара смещается к атому хлора, так как $\text{ОЭО}(\text{Cl})$ больше, чем $\text{ОЭО}(\text{H})$:

$$\text{ОЭО}(\text{Cl}) = 3,1; \text{ОЭО}(\text{H}) = 2,1.$$



Чем больше по абсолютной величине разность значений ОЭО атомов, которые образуют химическую связь, тем эта связь более полярна.

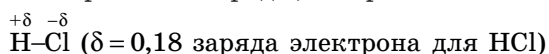
Например, из таблицы 5.3 следует, что полярность ковалентной связи в ряду молекул HI , HBr , HCl , HF возрастает.

Таблица 5.3

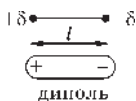
Характер ковалентной связи в галогеноводородах

Молекула	Электронная формула		$\Delta \text{ОЭО}$	Характер ковалентной связи
H_2	H	: H	$\Delta \text{ОЭО}(\text{H}-\text{H}) = 0$	Неполярная
HI	H	: I :	$\Delta \text{ОЭО}(\text{H}-\text{I}) = 0,4$	Слабополярная
HBr	H	: Br :	$\Delta \text{ОЭО}(\text{H}-\text{Br}) = 0,7$	Среднеполярная
HCl	H	: Cl :	$\Delta \text{ОЭО}(\text{H}-\text{Cl}) = 1,0$	
HF	H	: F :	$\Delta \text{ОЭО}(\text{H}-\text{F}) = 1,9$	Сильнополярная

В результате смещения общей электронной пары на атомах, между которыми образуется химическая связь, возникают равные по величине и противоположные по знаку частичные электрические заряды, которые обозначают буквой δ (дельта):



Система из равных по величине и противоположных по знаку электрических зарядов $+\delta$ и $-\delta$, центры тяжести которых расположены на расстоянии l друг от друга, называется *диполем*.



Произведение длины диполя l на заряд δ называется *электрическим моментом диполя* μ :

$$\mu = \delta \cdot l$$

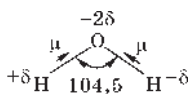
Электрический момент диполя связи является вектором, который направлен от положительного полюса к отрицательному полюсу диполя:



Полярность молекулы зависит от симметричности распределения зарядов и геометрического строения молекулы. Например, в молекуле CO_2 химическая связь $\text{C}=\text{O}$ является ковалентной полярной (общие электронные пары смещены к более электроотрицательному атому кислорода). Но молекула CO_2 является неполярной из-за линейного строения, так как суммарный электрический момент диполя молекулы равен нулю:



Молекула H_2O из-за того, что между направлениями связей $\text{O}-\text{H}$ существует валентный угол, является полярной, так как суммарный электрический момент диполя молекулы воды не равен нулю:



Таким образом, молекулы сложных веществ могут быть полярными или неполярными.

В молекулах сложных веществ суммарный электрический момент диполя молекулы равен векторной сумме электрических моментов диполей всех химических связей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определение ковалентной связи.
2. Какими должны быть спины электронов при образовании ковалентной связи?
3. Объясните возникновение ковалентной связи на основе квантово-механической теории строения атома.
4. Назовите механизмы образования ковалентной связи.
5. Дайте схемы образования молекул O_2 , H_2S и PCl_5 .
6. Дайте определение энергии и длины связи.
7. Объясните, что означают понятия «насыщаемость», «направленность», «кратность» связи.
8. Что такое полярность ковалентной связи и от чего она зависит?

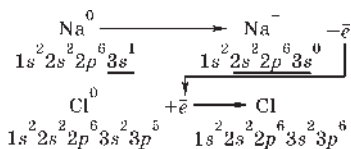
9. Чему равно максимальное число ковалентных связей, которые может образовать атом?
10. Что такое ковалентная неполярная связь? Дайте примеры соединений с ковалентной неполярной связью.
11. Что такое ковалентная полярная связь? Дайте примеры соединений с ковалентной полярной связью.
12. Как прочность связи зависит от энергии, длины и кратности связи?

5.2. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Химическая связь, которая образуется при электростатическом притяжении противоположно заряженных ионов, называется ионной.

Рассмотрим образование ионной связи на примере хлорида натрия.

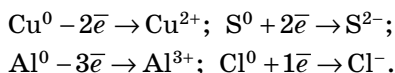
Ионная связь в хлориде натрия NaCl образуется в результате перехода электрона от атома натрия к атому хлора:



или



Заряд иона равен числу отданных или присоединенных электронов:

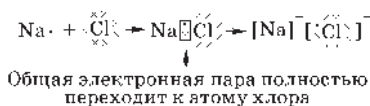


Положительные ионы называют катионами (Cu^{2+} , Al^{3+} — это катионы), а отрицательные ионы — анионами (S^{2-} , Cl^- — это анионы).

По числу атомов ионы делят на простые и сложные. Например, простые ионы — Na^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , S^{2-} ; сложные ионы — NH_4^+ , H_3O^+ , OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Наиболее типичные ионные соединения состоят из катионов металлов главных подгрупп I и II групп и анионов неметаллов главных подгрупп VI и VII групп периодической системы, например NaF, Li_2O , CaO, CsCl, SrF_2 , K_2S .

Образование ионной связи можно объяснить с помощью общей теории химической связи. Согласно этой теории при взаимодействии атомов с разной относительной электроотрицательностью (ОЭО) общая электронная пара практически полностью переходит к атому с большей ОЭО:



Таким образом, ионную связь можно рассматривать как предельный случай ковалентной полярной связи.

Химические связи с $\Delta\text{ОЭО}$ атомов больше 2,1 обычно считаются ионными. Итак,

- $\Delta\text{ОЭО} = 0$ — ковалентная неполярная связь;

- $0 < \Delta OEO < 2,1$ — ковалентная полярная связь;
- $\Delta OEO > 2,1$ — ионная связь.

Ионная связь отличается от ковалентной двумя свойствами: ненаправленностью в пространстве и ненасыщаемостью.

Ненаправленность ионной связи означает, что каждый ион может притягивать ионы противоположного знака в любом направлении.

Ненасыщаемость ионной связи означает, что каждый ион может притягивать к себе больше ионов другого знака, чем заряд этого иона. Например, в кристалле NaCl (рис. 5.6) каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- , и, наоборот, каждый ион Cl^- окружен шестью ионами Na^+ . В этом примере число 6 — это координационное число иона.

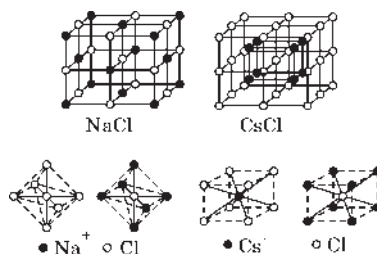


Рис. 5.6

Строение ионного кристалла

5.3. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Все металлы (кроме ртути) в твердом состоянии существуют в виде кристаллов. Эти кристаллы образуют кристаллические решетки, которые состоят из положительных ионов и валентных электронов.

Металлическая связь — это взаимодействие, которое удерживает атомы металлов в кристалле.

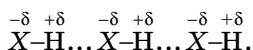
Металлическая связь и ковалентная связь имеют одинаковую природу: химическая связь осуществляется валентными электронами. В образовании металлической связи участвуют валентные электроны атомов металла. Эти валентные электроны принадлежат не определенным атомам металла, а всему кристаллу в целом.

В атомах металлов количество валентных электронов намного меньше количества свободных орбиталей, поэтому электроны могут «переходить» с одной орбитали на другую. Металлы имеют низкие энергии ионизации, в результате чего валентные электроны легко отрываются от атомов и свободно перемещаются по всему объему кристалла. Благодаря свободному перемещению электронов металлы имеют высокие электропроводность и теплопроводность. Металлическая связь является ненаправленной, что служит причиной пластичности металлов — способности изменять форму под действием механических сил.

5.4. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

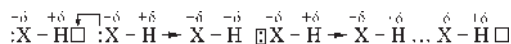
Водородная связь — это химическая связь, которая возникает между атомом водорода и другим более электроотрицательным атомом за счет сил электростатического притяжения по донорно-акцепторному механизму.

Например:



Здесь X — один из наиболее электроотрицательных атомов (F, O, N, иногда Cl или S).

Возникновение водородной связи объясняется следующим образом. У атома водорода имеется один электрон, который при образовании полярной ковалентной связи с сильно электроотрицательным атомом X смещается к этому атому. На атоме H возникает высокий эффективный положительный заряд ($+\delta$) и имеется орбиталь ($-$), а у сильно электроотрицательного атома X — высокий эффективный отрицательный заряд ($-\delta$) и общая электронная пара:



Таким образом, между атомом H одной молекулы и атомом X другой молекулы возникают силы электростатического притяжения и образуется водородная связь по донорно-акцепторному механизму (атом $X:$ — донор, атом H — акцептор).

Водородные связи легко возникают и легко рвутся. Энергия водородной связи приблизительно в 10 раз меньше энергии изолированной одинарной ковалентной

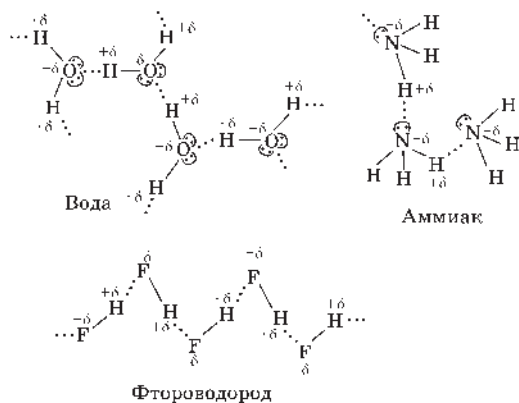


Рис. 5.7

Межмолекулярная водородная связь

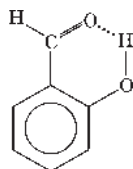


Рис. 5.8

Внутримолекулярная водородная связь

связи.

Существуют два вида водородной связи: межмолекулярная и внутримолекулярная.

Межмолекулярные водородные связи возникают между молекулами. На рисунке 5.7 показаны примеры межмолекулярных связей.

Внутримолекулярные водородные связи возникают внутри молекулы (рис. 5.8).

В результате образования водородных связей происходит ассоциация молекул, что приводит к изменению физических и химических свойств вещества: увеличивается его плотность, вязкость, температура кипения, температура плавления.

Большое значение водородные связи имеют в химии органических соединений, полимеров, белков. Многие биохимические процессы и особая роль воды в природе объясняются существованием водородных связей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определение ионной связи. Приведите примеры типичных ионных соединений. Дайте схему их образования.
2. Что означают ненасыщенность и ненасыщаемость ионной связи?
3. Что такое координационное число иона?
4. Дайте определение металлической связи.
5. В чем сходство и в чем отличие металлической связи от ковалентной?
6. Почему металлы имеют высокие теплопроводность, электропроводность, пластичность?

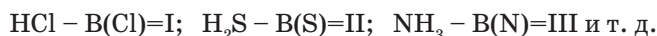
7. Дайте определение водородной связи. Каков механизм возникновения водородной связи?
8. Какие виды водородной связи вы знаете? Приведите примеры.
9. Как влияет водородная связь на свойства вещества? Почему?

5.5. РАЗВИТИЕ ПОНЯТИЙ ВАЛЕНТНОСТИ И СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Валентность элемента — это свойство атома данного элемента присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента

В химических соединениях валентность водорода $V(H)$ всегда равна единице.

Валентность элемента показывает, сколько атомов водорода соединяется с одним атомом данного элемента, например:



Не все элементы образуют соединения с водородом, но практически все элементы образуют соединения с кислородом. В химических соединениях кислород проявляет постоянную валентность, равную двум, например, H_2O , BaO , B_2O_3 , CO_2 и т. д.

После открытия Д. И. Менделеевым периодического закона учение о валентности получило дальнейшее развитие. Менделеев установил связь между валентностью элемента и его положением в периодической системе (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Зависимость валентности элемента от положения в периодической системе

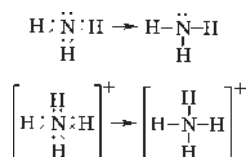
Группа	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Валентность	I	II	III	IV II	V III	VI IV II	VII V III I
Высший оксид	$Э_2O$	$ЭO$	$Э_2O_3$	$ЭO_2$	$Э_2O_5$	$ЭO_3$	$Э_2O_7$
Летучее водородное соединение	—	—	—	$ЭH_4$	$ЭH_3$	$ЭH_2$	$ЭH$

Высшая валентность элемента главной подгруппы, как правило, равна номеру группы (кроме элементов ${}_7N$, ${}_8O$, ${}_9F$).

Учение о строении атома и природе химической связи способствовало развитию электронной теории валентности. Валентность элемента связана с числом его валентных электронов.

Валентность показывает число ковалентных связей (или число общих электронных пар), которые образует атом данного элемента.

Например, валентность азота в аммиаке NH_3 равна трем, а в ионе аммония NH_4^+ равна четырем, так как в NH_3 азот образует три химические связи, а в NH_4^+ — четыре:

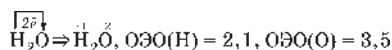


Наряду с понятием «валентность» в химии широко используется условная величина, которая называется степенью окисления (ст. ок.).

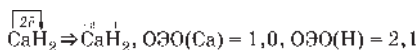
Степень окисления — это условный заряд, который получает атом в молекуле в результате смещения электронов при образовании ковалентной связи.

Численное значение степени окисления выражается в единицах заряда электрона.

Степень окисления равна числу валентных электронов, которые переходят (или смещаются) от атома с меньшим значением ОЭО (положительная степень окисления) к атому с большим значением ОЭО (отрицательная степень окисления). Например, в H_2O ст. ок. (H) равна +1, так как электроны смещаются от атомов водорода к более электроотрицательному атому кислорода:



В CaH_2 ст. ок. (H) равна -1, так как электроны переходят от атома кальция к более электроотрицательному атому водорода:



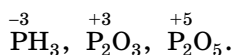
Высшая положительная степень окисления атома в соединении, как правило, численно равна номеру группы этого элемента в периодической системе (кроме ${}_8\text{O}$, ${}_9\text{F}$).

У элементов групп IVA–VIIA низшая отрицательная степень окисления атома в соединении численно равна разности N группы – 8.

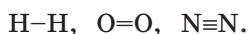
Например, в атоме фосфора ${}_{15}\text{P}$ (подгруппа VA) на внешнем уровне содержится пять электронов. Максимальная степень окисления, которую фосфор проявляет в соединениях с более электроотрицательными элементами, равна +5 (высшая положительная степень окисления фосфора).

В соединениях с менее электроотрицательными, чем фосфор, элементами он может проявлять степень окисления -3 (низшая отрицательная степень окисления фосфора).

Кроме того, фосфор проявляет промежуточную степень окисления +3. Эти степени окисления фосфора реализуются в соединениях:



Численные значения валентности и степени окисления элемента в одном и том же веществе могут не совпадать. Например, степень окисления водорода, кислорода и азота в простых веществах H_2 , O_2 и N_2 равна нулю, а валентность равна соответственно I, II и III:



Валентность азота в ионе аммония NH_4^+ равна IV (четыре связи атома азота с атомами водорода), а степень окисления азота такая же, как в аммиаке NH_3 , т. е. -3.

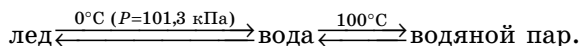
5.6. АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. КРИСТАЛЛЫ. ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

Различают твердое, жидкое и газообразное агрегатные состояния вещества.

Агрегатное состояние вещества определяется температурой и давлением. Обычно агрегатное состояние вещества указывают при стандартных условиях (температура 298 К, давление 101,3 кПа).

При высоких температурах твердые и жидкие вещества можно перевести в газообразное состояние и, наоборот, при низких температурах газообразные вещества можно перевести в жидкие и твердые.

Например, вещество вода H_2O может находиться в трех агрегатных состояниях:



Вещества в газообразном состоянии при увеличении давления переходят в жидкое или твердое состояние.

Твердое вещество может находиться в кристаллическом или аморфном состоянии. Кристаллическое состояние наиболее устойчиво.

Кристаллы могут состоять из атомов, ионов или молекул. Атомы, ионы или молекулы располагаются в кристалле в строгом порядке и образуют кристаллические решетки.

Кристаллическая решетка — характерное для кристалла расположение атомов, молекул или ионов, которое периодически повторяется в трех измерениях (x, y, z). Атомы, ионы или молекулы расположены в узлах кристаллической решетки.

Различают четыре основных типа кристаллических решеток: атомные, ионные, металлические и молекулярные.

В узлах *атомной кристаллической решетки* находятся атомы одинаковых или разных элементов, которые соединены друг с другом ковалентными связями. На рисунке 5.9 показаны атомные кристаллические решетки алмаза и графита. Алмаз и графит — аллотропные модификации элемента углерода; как видно из рисунка, алмаз и графит имеют разные кристаллические решетки.

В узлах *ионной кристаллической решетки* находятся положительные и отрицательные ионы, между которыми действуют силы электростатического притяжения. Два примера ионных кристаллических решеток — хлорида натрия NaCl и хлорида цезия CsCl , а также взаимная координация ионов в этих кристаллах были даны на рисунке 5.6. Координационное число* Na^+ и Cl^- в NaCl равно 6, а Cs^+ и Cl^- в CsCl равно 8.

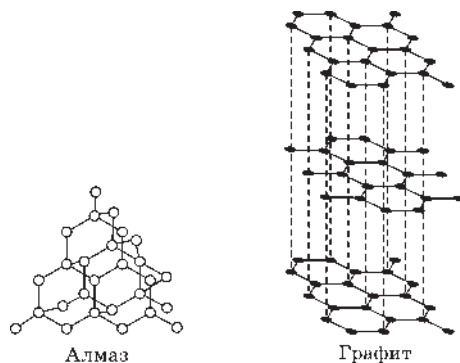


Рис. 5.9

Кристаллические решетки алмаза и графита

* Координационное число — число частиц, окружающих данную частицу в кристаллической решетке.

В узлах *металлической кристаллической решетки* находятся катионы металла, между которыми свободно движутся валентные электроны («Электронный газ»). Кристаллические решетки железа, меди и магния изображены на рисунке 5.10.

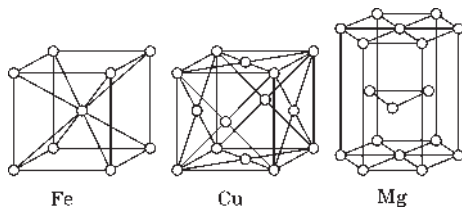


Рис. 5.10

Кристаллические решетки металлов

В узлах *молекулярной кристаллической решетки* располагаются молекулы, которые связаны между собой слабыми силами межмолекулярного взаимодействия. Если молекулы содержат связи Н-Н, Н-О, Н-Н, то между молекулами образуются также водородные связи. Так, например, между молекулами льда образуются межмолекулярные водородные связи, что можно видеть на рисунке 5.11.

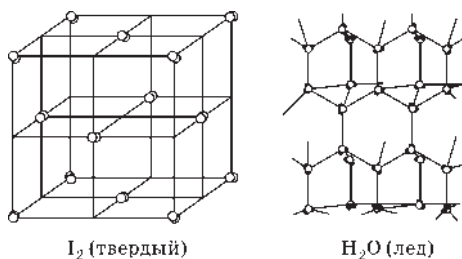


Рис. 5.11

Кристаллические решетки твердого иода и льда

Схематическое изображение различных типов кристаллических решеток показано на рисунке 5.12.

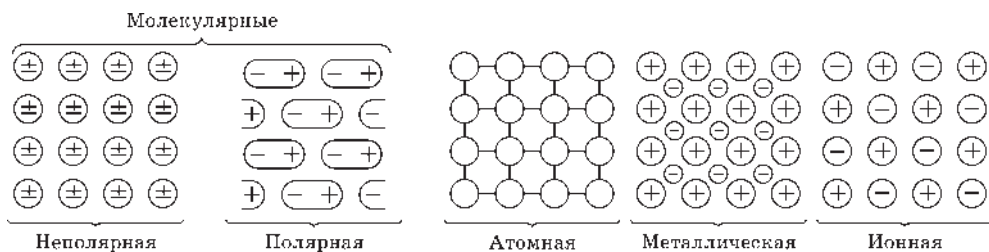


Рис. 5.12

Сравнение разных типов кристаллических решеток

В таблице 5.5 приведены некоторые свойства и характеристики кристаллов разных типов.

Свойства и характеристики кристаллов

Тип связи, свойства	Типы кристаллов			
	атомные	молекулярные	ионные	металлические
Частицы	Атомы	Молекулы	Ионы (катионы и анионы)	Катионы и «свободные» электроны
Тип химической связи	Ковалентная	Ковалентная в молекулах. Межмолекулярные силы или водородные связи между молекулами	Ионная	Металлическая
Температура плавления	Очень высокая	Невысокая	Высокая	Высокая
Температура кипения	Очень высокая	Невысокая	Высокая	Высокая
Электропроводность	Очень низкая	Очень низкая	Твердые — очень низкая, в расплаве или в водном растворе — высокая	Очень высокая
Механические	Очень твердые	Мягкие	Твердые, хрупкие	Твердые, пластичные
Растворимость в воде	Нерастворимы	Обычно малорастворимы	Обычно растворимы	Нерастворимы

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое валентность элемента? Что она показывает?
2. Какова связь между валентностью элемента и его положением в периодической системе?
3. Определите валентность и степень окисления атомов элементов в следующих соединениях: H_2 , HCl , Cl_2 , N_2 , NH_4Cl , BCl_3 , OF_2 , CCl_4 , NH_4NO_3 .
4. Определите высшую положительную и низшую отрицательную степени окисления (если она возможна) атомов следующих элементов: Pb , Al , Se , I .
5. Назовите основные типы кристаллических решеток. Приведите примеры веществ с разными типами кристаллических решеток.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

6.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

*Химическая термодинамика** — раздел химии, который изучает превращения энергии при химических реакциях.

Часть материального мира, которая является предметом наблюдения или исследования, называют *системой*. Все, что находится за пределами системы, называют *окружающей средой*. Например, реагенты и продукты, которые находятся в колбе, — это система, а сама колба и все, что находится за ее пределами, — это окружающая среда.

Величины, характеризующие свойства системы, называют *параметрами состояния*. Например, температура (T), давление (P), объем системы (V) — это параметры состояния.

Параметры состояния измеряют непосредственно из опыта. Определенная совокупность численных значений параметров состояния характеризует *состояние системы*.

Например, до начала химической реакции (*начальное состояние*) состояние системы характеризовалось определенными параметрами состояния — P_1, V_1, T_1 . После окончания химической реакции (*конечное состояние*) состояние системы характеризуется параметрами состояния с другими численными значениями P_2, V_2, T_2 . В этом случае говорят, что система переходит из одного состояния в другое.

Переход системы из одного состояния в другое сопровождается изменением энергии системы. Одним из видов энергии является теплота.

Теплота — это вид кинетической энергии, который связан с хаотическим движением атомов и молекул. Теплоту обозначают буквой Q . Единица теплоты — джоуль (Дж).

Химические реакции идут с выделением или поглощением теплоты.

Количество теплоты, которое выделяется (или поглощается) в результате химической реакции, называется тепловым эффектом реакции Q :



Химические реакции могут протекать при постоянном объеме (в закрытых сосудах) или при постоянном давлении (в открытых сосудах). Химические реакции

* Слово «термодинамика» происходит от греческих слов *therme* — тепло, жар, и *dynamis* — сила.

чаще проводят при постоянном давлении. Тепловой эффект таких реакций обозначают Q_p .

В химической термодинамике кроме параметров состояния используют функции состояния системы. *Функции состояния* — это характеристики, значения которых зависят только от состояния системы и не зависят от пути перехода в данное состояние.

Одной из функций состояния является *энтальпия* (теплосодержание) *системы* (H). Единица энтальпии — джоуль (Дж). При химической реакции происходит изменение энтальпии системы. Изменение энтальпии обычно называют *энтальпией химической реакции* и обозначают ΔH .

Энтальпия реакции равна тепловому эффекту реакции при постоянном давлении (Q_p) с обратным знаком:

$$\Delta H = -Q_p.$$

6.2. ЗАКОНЫ ТЕРМОХИМИИ. РАСЧЕТЫ ПО ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМ

Термохимия — раздел термодинамики, который изучает изменение энтальпии в химических реакциях.

В ходе химической реакции происходит изменение энтальпии (ΔH), которое определяется соотношением

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

где H_1 — суммарная энтальпия реагентов; H_2 — суммарная энтальпия продуктов, т. е. суммарная энтальпия продуктов не равна суммарной энтальпии реагентов.

Химические реакции, в результате которых теплота выделяется в окружающую среду, называются *экзотермическими*. Для этих реакций запас энергии продуктов меньше запаса энергии реагентов, т. е.

$$Q_p > 0 \text{ и } \Delta H < 0.$$

Химические реакции, в результате которых теплота поглощается из окружающей среды, называются *эндотермическими*. Для этих реакций запас энергии продуктов больше запаса энергии реагентов, т. е.

$$Q_p < 0 \text{ и } \Delta H > 0.$$

На рисунке 6.1 показаны диаграммы изменения энтальпии для экзотермической и эндотермической реакций.

Изменение энтальпии, которое происходит в результате химической реакции, зависит от температуры, давления, агрегатного состояния и количества веществ, а поэтому каждую конкретную реакцию принято характеризовать *стандартным изменением энтальпии*.

В качестве стандартных условий выбраны нормальное атмосферное давление ($P = 1,013 \cdot 10^5$ Па или 1 атм) и постоянная температура для исходных веществ и продуктов (справочные данные для $T = 298$ К.) Стандартное изменение энтальпии обозначается ΔH° .

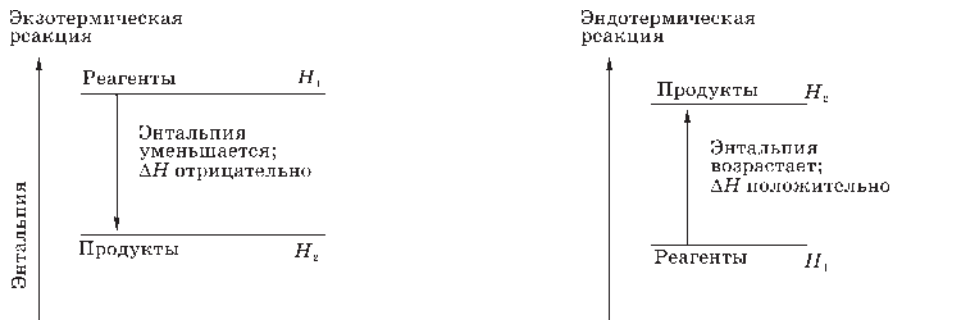


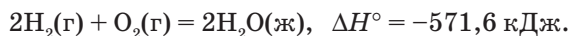
Рис. 6.1

Изменение энтальпии для экзотермической и эндотермической реакций

Уравнение химической реакции, в котором приведено значение энтальпии этой реакции и указаны агрегатные состояния реагентов и продуктов, называется термохимическим уравнением.

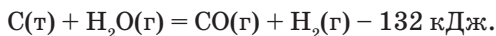
В термохимических уравнениях между реагентами и продуктами ставят знак равенства (а не стрелку).

Существуют два способа записи термохимических уравнений: термодинамический и термохимический. По современному *термодинамическому* способу тепловой эффект реакции в виде энтальпии записывается отдельно от химического уравнения, например:



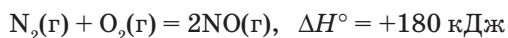
Изменение энтальпии при образовании вещества количеством 1 моль из простых веществ при стандартных условиях называется *стандартной энтальпией образования вещества* ($\Delta H_{\text{обр}}^\circ$).

По *термохимическому* способу тепловой эффект реакции в виде Q_p указывают в уравнении химической реакции справа после продуктов. Тогда для экзотермической реакции значение Q_p записывают со знаком «+», а для эндотермической реакции — со знаком «-»:



Единица энтальпии образования вещества — килоджоуль на моль (кДж/моль).

Например, из термохимического уравнения реакции образования оксида азота (II) из простых веществ N_2 и O_2



следует, что

$$\Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{NO}) = +180 \text{ кДж}/2 \text{ моль} = +90 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартная энтальпия образования простых веществ принята равной нулю.

Нулевое значение стандартной энтальпии образования простого вещества приписывается только одному состоянию этого вещества. Например, $\Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{I}_2, \text{т}) = 0 \text{ кДж/моль}$, а для жидкого и газообразного иода $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ уже не равны нулю: $\Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{I}_2, \text{ж}) = 22 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{I}_2, \text{г}) = 62 \text{ кДж/моль}$.

Важной характеристикой многих веществ является стандартная энтальпия сгорания вещества в кислороде.

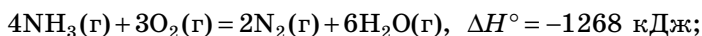
Стандартная энтальпия сгорания ($\Delta H_{\text{сг}}^\circ$) характеризует изменение энтальпии, которое происходит при сгорании вещества количеством 1 моль при стандартных условиях.

Большинство веществ имеют отрицательные энтальпии образования. Энтальпии образования твердых соединений обычно имеют большие (по абсолютной величине) отрицательные значения, чем энтальпии образования газов.

Чем больше (по абсолютной величине) отрицательное значение энтальпии образования вещества, тем более устойчиво это вещество.

Единица энтальпии сгорания вещества — килоджоуль на моль (кДж/моль).

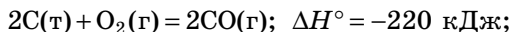
Например, в реакции



$$\Delta H_{\text{сг}}^\circ(\text{NH}_3) = \Delta H^\circ / n(\text{NH}_3) = -1268 \text{ кДж} / 4 \text{ моль} = -317 \text{ кДж/моль}.$$

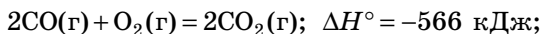
Следует помнить, что энтальпия образования и энтальпия сгорания относятся к разным химическим реакциям: энтальпия образования относится к продукту в реакции его образования, а энтальпия сгорания — к реагенту в его реакции с кислородом.

Например, энтальпия образования CO определяется из реакции



$$\Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{CO}) = \Delta H^\circ / n(\text{CO}) = -220 \text{ кДж} / 2 \text{ моль} = -110 \text{ кДж/моль},$$

а энтальпия сгорания CO определяется из другой реакции:

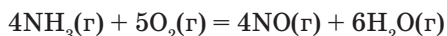


$$\Delta H_{\text{сг}}^\circ(\text{CO}) = \Delta H^\circ / n(\text{CO}) = -566 \text{ кДж} / 2 \text{ моль} = -283 \text{ кДж/моль}.$$

Энтальпия химической реакции (ΔH) равна разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования реагентов с учетом количеств веществ, которые участвуют в реакции:

$$\Delta H = \sum(n\Delta H) (\text{продукты}) - \sum(n\Delta H) (\text{реагенты}).$$

Определим стандартную энтальпию (ΔH^0) следующей химической реакции:



n , моль	4	5	4	6
$\Delta H_{\text{обр}}^\circ$, кДж/моль	-46	0	+91	-242

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [n(\text{NO}) \cdot \Delta H^\circ(\text{NO}) + n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - \\ &\quad - [n(\text{NH}_3) \cdot \Delta H^\circ(\text{NH}_3) + n(\text{O}_2) \Delta H^\circ(\text{O}_2)] = [4 \cdot (+91) + 6 \cdot (-242)] - \\ &\quad - [4 \cdot (-46) + 5 \cdot (0)] = -904 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Расчет тепловых эффектов реакций (в частности, при $P = \text{const}$) основан на двух законах термохимии.

Первый закон термохимии (закон Лавуазье — Лапласа): при разложении сложного вещества на простые вещества происходит изменение энтальпии,

равное изменению энтальпии (с противоположным знаком) при образовании этого сложного вещества из простых веществ.

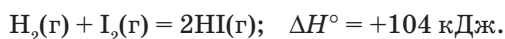
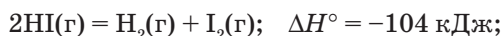
Первый закон термохимии открыли в конце XVIII в. французские ученые А. Лавуазье (см. п. 2.1) и П. Лаплас.

Лаплас Пьер Симон (1749–1827).

Французский астроном, математик, физик, иностранный член-корреспондент Петербургской академии наук (1802). Автор классических трудов по теории вероятностей и небесной механике. Основные сочинения: «Аналитическая теория вероятностей» (1812), «Трактат о небесной механике» (1798–1825), множество трудов по дифференциальным уравнениям, математической физике, теории капиллярности, теплоте, акустике, геодезии и др.

Именем Лапласа названы открытый им закон капиллярности, линейный дифференциальный оператор, предельная теорема теории вероятностей, дифференциальное уравнение с частными производными 2-го порядка.

Например:



Второй закон термохимии открыл в 1840 г. русский химик Г. И. Гесс.

Гесс Герман Иванович (1802–1850).

Русский химик. С 1830 г. — профессор Петербургского технологического института, в 1832–1849 гг. — Петербургского горного института. Один из основоположников термохимии.

Открыл основной закон термохимии — *закон постоянства количества тепла*: «тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ, а не от количества стадий процесса» (закон Гесса). Одним из первых изучал состав кавказской нефти. Учебник «Основания чистой химии» (1831) выдержал семь изданий. Академик Петербургской академии наук (с 1830 г.).

Второй закон термохимии (закон Гесса): энтальпия реакции зависит от вида и состояния реагентов и продуктов, но не зависит от промежуточных состояний и пути перехода от реагентов к продуктам.

Энтальпийная диаграмма, с помощью которой можно изобразить закон Гесса, дана на рисунке 6.2. Согласно закону Гесса

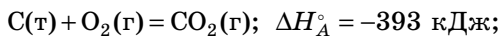
$$\Delta H_A^\circ = \Delta H_B^\circ = \Delta H_{B_1}^\circ + \Delta H_{B_2}^\circ.$$

Энтальпии многих химических реакций нельзя определить экспериментально, так как эти реакции невозможно провести в лабораторных условиях. Энтальпии таких реакций могут быть вычислены по известным энтальпиям других реакций с помощью закона Гесса.

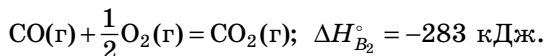
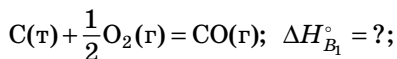
Например, определить энтальпию образования оксида углерода (II) CO из опыта невозможно. Эту задачу можно решить теоретически на основании закона Гесса.

Оксид углерода (IV) CO₂ из графита С и кислорода O₂ можно получить двумя путями, которым соответствуют следующие реакции:

- путь А:



- путь В:



На основании закона Гесса составим энтальпийную диаграмму (см. рис. 6.2):

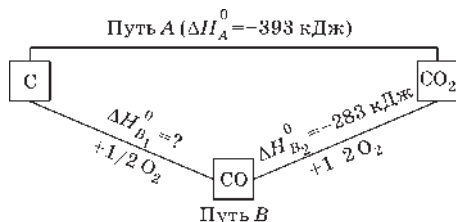


Рис. 6.2

Графическое изображение закона Гесса

По закону Гесса

$$\Delta H_A^\circ = \Delta H_B^\circ = \Delta H_{B_1}^\circ + \Delta H_{B_2}^\circ;$$

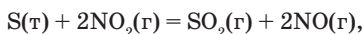
$$\Delta H_{B_1}^\circ = \Delta H_A^\circ - \Delta H_{B_2}^\circ = -393 - (-283) = -110 \text{ кДж}.$$

Таким образом,

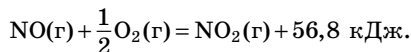
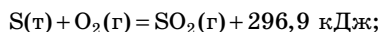
$$\Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{CO}) = \frac{\Delta H_{B_1}^\circ}{n(\text{CO})} = \frac{-110 \text{ кДж}}{1 \text{ моль}} = -110 \text{ кДж/моль}.$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определение системы и окружающей среды.
2. В чем состоит различие между параметрами состояния и функциями состояния системы?
3. Что такое тепловой эффект химической реакции? Как он обозначается?
4. Дайте определение энтальпии химической реакции.
5. Будут ли стандартные энтальпии образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж)}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(г)}$ равны? Объясните ваш ответ.
6. В чем различие между стандартной энтальпией образования вещества ($\Delta H_{\text{обр}}^\circ$) и стандартной энтальпией сгорания этого же вещества ($\Delta H_{\text{сг}}^\circ$)?
7. Чему равна энтальпия химической реакции?
8. На основании закона Гесса определите тепловой эффект реакции



если известны тепловые эффекты реакций:



(Ответ: $\Delta H = -183,3 \text{ кДж}$.)

6.3. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Общие представления

Раздел химии, который изучает скорости химических реакций, называется химической кинетикой.

Химические реакции идут с разными скоростями. Одни реакции протекают очень медленно (несколько лет или месяцев), например реакция коррозии железа. Другие реакции идут очень быстро. Например, если поджечь смесь водорода и кислорода, происходит взрыв (реакция протекает мгновенно).

Скорость химической реакции определяют по изменению количества вещества одного из реагентов или продуктов в единицу времени в единице объема системы:

$$v = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta t},$$

где v — скорость реакции, моль/м³·с или моль/л·с; V — объем системы, м³ или л; Δn — изменение количества вещества, моль; Δt — промежуток времени, с.

Отношение количества вещества (n) к объему системы (V) называют *молярной концентрацией*. Молярную концентрацию обозначают c , моль/м³ или моль/л. Так как

$$\frac{n}{V} = c,$$

то

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t},$$

где $v_{\text{ср}}$ — средняя скорость реакции.

Средняя скорость гомогенной реакции определяется как отношение изменения молярной концентрации к промежутку времени, за который произошло это изменение.*

Зависимость изменения концентрации реагента или продукта (c) от времени (t) выражают кривой скорости реакции. На рисунке 6.3 показаны кривые скорости реакции для реагента и продукта в реакции $A \rightarrow B$.

Изменение концентрации c имеет положительный знак для продуктов и отрицательный знак для реагентов. Скорость реакции всегда положительна. Средняя скорость реакции непрерывно изменяется: она имеет максимальное значение в начальный момент реакции и со временем постепенно уменьшается.

Мгновенная (или истинная) скорость реакции $v_{\text{мгн}}$ — это скорость реакции в данный момент времени:

$$v_{\text{мгн}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Скорость химической реакции зависит от многих факторов. На скорость реакции влияют природа и концентрации реагентов, давление (в реакциях с участием газов), температура, катализатор, величина поверхности реагентов (в реакциях с участием твердых веществ).

* Реакции, которые протекают в однородной среде, называют *гомогенными*. Реакции, которые протекают в неоднородной среде, называют *гетерогенными*.

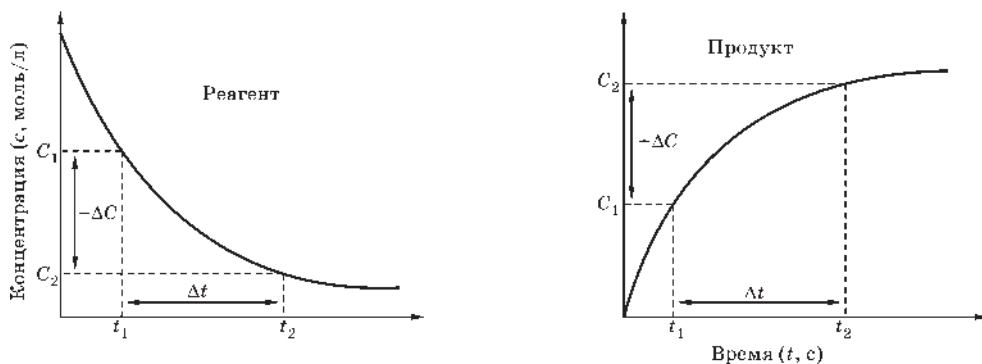


Рис. 6.3

Изменение концентрации реагента и продукта в ходе реакции

Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов

Необходимым условием химического взаимодействия различных веществ является столкновение их молекул. Скорость химического взаимодействия определяется числом столкновений молекул в единицу времени. Вероятность столкновения молекул веществ друг с другом пропорциональна концентрациям этих веществ, следовательно, *скорость реакции пропорциональна концентрациям реагентов.*

Влияние концентрации на скорость химической реакции выражается законом действующих масс: *скорость химической реакции при данной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях с показателями, которые равны коэффициентам в уравнении реакции.*

Закон действующих масс открыли норвежские ученые: математик и физико-химик К. М. Гульдберг и химик П. Вааге в 1867 г.

Гульдберг Като Максимилян (1836–1902).

Норвежский физико-химик и математик.

В 1864–1867 гг. совместно с П. Вааге открыл *закон действующих масс* — основу теории химического равновесия, получивший имя закон Гульдберга и Вааге. В 1870 г. Гульдбергом был высказан принцип подвижного равновесия для частного случая зависимости растворимости от давления.

В физической химии известно *правило Гульдберга*, которое позволяет по легкодоступной температуре кипения вещества предсказывать малодоступную критическую температуру. Правило Гульдберга хорошо выполняется для неполярных и слабо полярных веществ.

Вааге Петер (1833–1900).

Норвежский физико-химик и минералог. В 1864–1867 гг. совместно с К. Гульдбергом установил *закон действующих масс*, ставший одним из основных положений теории химического равновесия.

Основные работы П. Вааге выполнены по химической кинетике и термодинамике; им написаны руководства по общей и аналитической химии.

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации называется *кинетическим уравнением*.

В общем случае скорость реакции, которая протекает по уравнению



где a , b и d — коэффициенты, выражается следующим кинетическим уравнением:

$$v = k(c(A))^a \cdot (c(B))^b.$$

Здесь $c(A)$ — концентрация вещества A ; $c(B)$ — концентрация вещества B ; k — коэффициент пропорциональности, который называется *константой скорости реакции*. Из кинетического уравнения видно, что

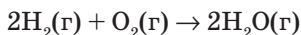
$$k = v / ((c(A))^a \cdot (c(B))^b).$$

Константа скорости реакции k численно равна скорости v при концентрациях реагентов, равных единице:

$$c(A) = c(B) = 1 \text{ моль/л.}$$

Константа скорости реакции зависит от температуры, природы реагентов и катализатора, но не зависит от концентраций реагентов. Различные реакции сравнивают между собой по величинам констант скоростей.

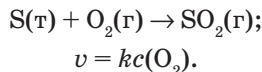
В кинетическое уравнение входят концентрации только газообразных или растворенных веществ. Если в реакции участвует твердое вещество, то его концентрация в кинетическое уравнение не входит. Например, для реакции



кинетическое уравнение имеет вид

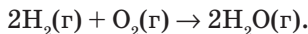
$$v = k(c(\text{H}_2))^2 \cdot c(\text{O}_2),$$

а для реакции



Зависимость скорости реакции от давления (для газов)

Давление в системе прямо пропорционально числу частиц реагентов, следовательно, давление прямо пропорционально концентрации. Рассмотрим реакцию



Кинетическое уравнение этой реакции имеет вид

$$v_1 = k(c(\text{H}_2))^2 \cdot c(\text{O}_2).$$

Увеличим давление в этой системе в два раза, при этом концентрации реагентов тоже увеличатся в два раза, и кинетическое уравнение примет вид

$$v_2 = k(2c(\text{H}_2))^2 \cdot (2c(\text{O}_2)) = k \cdot 4(c(\text{H}_2))^2 \cdot 2c(\text{O}_2) = 8k(c(\text{H}_2))^2 c(\text{O}_2).$$

Процесс протекает при постоянной температуре, следовательно, константа скорости реакции постоянна. Из сравнения двух кинетических уравнений видно,

что при увеличении давления в этой системе в два раза скорость реакции увеличивается в восемь раз:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{8k(c(\text{H}_2))^2 c(\text{O}_2)}{k(c(\text{H}_2))^2 c(\text{O}_2)} = 8.$$

Зависимость скорости реакции от температуры

Повышение температуры приводит к увеличению скорости реакции, при этом возрастает константа скорости реакции.

Зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа: *при повышении температуры системы на 10° скорость химической реакции возрастает в 2–4 раза.*

Вант-Гофф Якоб Хендрик (1852–1911).

Голландский химик, один из создателей физической химии и стереохимии.

Исследовал кинетику реакций. Установил, что «при повышении температуры на 10°C скорость реакции увеличивается в 2–4 раза» (правило Вант-Гоффа). Вывел одно из основных уравнений химической термодинамики, выражающее зависимость константы равновесия от температуры и теплового эффекта, а также уравнение, выражающее зависимость химического сродства от константы равновесия реакции при постоянной температуре. Сформулировал основные постулаты химической кинетики. Заложил основы количественной теории разбавленных растворов. Вывел закон осмотического давления (закон Вант-Гоффа).

Член ряда академий наук и научных обществ. Иностранный член-корреспондент Петербургской академии наук (с 1895 г.). Лауреат Нобелевской премии (1901).

Математическая форма записи правила Вант-Гоффа имеет вид

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}},$$

где v_{T_2} — скорость реакции при температуре T_2 ; v_{T_1} — скорость реакции при температуре T_1 ; γ — температурный коэффициент реакции.

Температурный коэффициент реакции показывает, во сколько раз изменяется скорость данной реакции при изменении температуры на 10°.

Из опыта следует, что при увеличении температуры в арифметической прогрессии скорость реакции увеличивается в геометрической прогрессии.

При значительном повышении температуры скорость реакции увеличивается во много раз. Например, если скорость некоторой химической реакции при повышении температуры на 10 К увеличилась в 2,6 раза ($\gamma = 2,6$), то при повышении температуры на 150 К скорость этой реакции увеличится в 1 677 260 раз!

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 2,6^{\frac{150}{10}} = 2,6^{15} \approx 1\,677\,260.$$

Почему скорость реакции так сильно зависит от температуры? Подробный ответ на этот вопрос дает *теория активных столкновений Аррениуса*.

Аррениус Сванте Август (1859–1927).

Шведский физико-химик. Один из основоположников физической химии. Основные научные работы посвящены учению о растворах и кинетике химических реакций.

На основе большого числа экспериментальных данных впервые сделал (1884) вывод о распаде электролитов в растворе на заряженные частицы — ионы. 1887 г. — год создания теории электролитической диссоциации. Ввел понятие энергии активации и вывел уравнение зависимости константы скорости реакции от фактора частоты столкновения молекул, температуры и энергии активации, ставшее одним из основных в химической кинетике, получившее имя Аррениуса.

Член Шведской королевской академии наук, а также многих академий наук и научных обществ. Иностранный член-корреспондент Петербургской академии наук (с 1903 г.). Почетный член Академии наук СССР (с 1926 г.). Лауреат Нобелевской премии (1903).

Химические реакции, которые протекают в однородных (гомогенных) системах, происходят в результате столкновения частиц. Однако не каждое столкновение приводит к акту взаимодействия частиц. Столкновение, в результате которого происходит взаимодействие, называется *активным*, а столкновение, в результате которого взаимодействия не происходит, называется *неактивным*. Большинство столкновений являются неактивными. *Температура* — это мера кинетической энергии частиц вещества (атомов, молекул, ионов). С увеличением температуры увеличиваются скорость поступательного движения частиц и их кинетическая энергия, что приводит к увеличению числа активных столкновений.

В момент столкновения активных молекул кинетическая энергия движущихся частиц переходит в потенциальную.

На рисунке 6.4 показано изменение потенциальной энергии для реакции $AB + C \rightarrow A + BC$ во время активного столкновения. Горизонтальная ось на этом графике называется координатой реакции.

При сближении молекул реагентов их потенциальная энергия увеличивается до максимума, образуется активированный комплекс $[ABC]$, в котором происходит

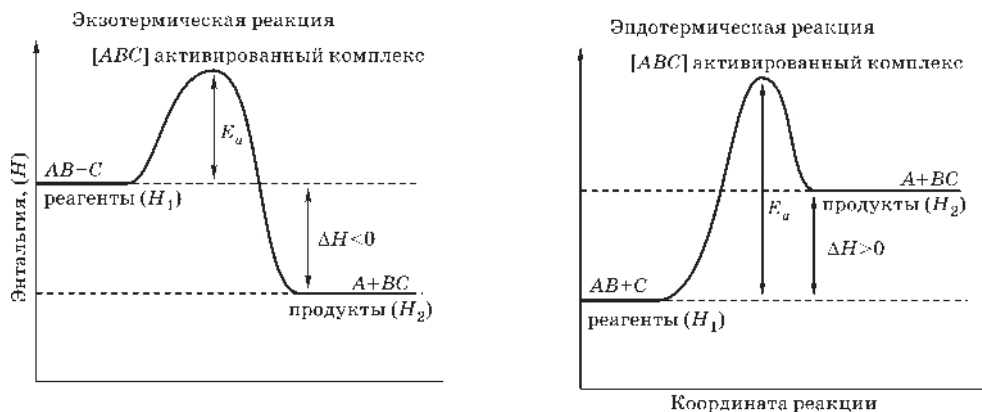


Рис. 6.4

Изменение энтальпии системы при экзотермической и эндотермической реакциях

разрыв старых и образование новых химических связей. Активированный комплекс превращается в продукты, при этом потенциальная энергия частиц уменьшается.

Координата реакции показывает степень протекания реакции от реагентов до продуктов.

Минимальная энергия, которая достаточна для перевода реагентов в состояние активированного комплекса, называется энергией активации (E_a).

Из рисунка 6.4. видно, что E_a представляет собой энергетический барьер, который отделяет реагенты от продуктов.

Энергия активации для каждой конкретной химической реакции — величина постоянная.

Зависимость скорости реакции от катализатора

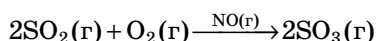
Катализаторы — это вещества, которые изменяют скорость химической реакции, но не входят в продукты реакции.

Химические реакции, которые протекают в присутствии катализаторов, называются каталитическими.

Изменение скорости химической реакции под действием катализатора называется катализом.

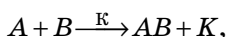
Различают два вида катализа — гомогенный и гетерогенный.

При гомогенном катализе катализатор и реагенты образуют однородную систему. Например, в реакции



катализатор NO и реагенты SO_2 и O_2 — газы.

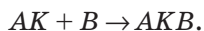
Рассмотрим механизм гомогенного катализа. Пусть протекает реакция



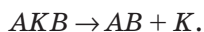
где K — катализатор. Вначале один из реагентов реагирует с катализатором и образуется промежуточное соединение AK:



Затем это промежуточное соединение реагирует с другим реагентом B и образуется новое промежуточное соединение AKB:



Это промежуточное соединение распадается на продукт AB и катализатор K, который таким образом регенерируется, т. е. возвращается в первоначальное состояние:



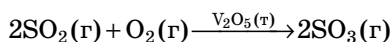
Изменение потенциальной энергии для каталитической и некаталитической реакций показано на рисунке 6.5. Видно, что катализатор направляет химическую реакцию по новому пути с уменьшением энергии активации.



Рис. 6.5

Изменение энthalпии системы для каталитической (1) и некаталитической (2) реакций

При *гетерогенном катализе* катализатор и реагенты образуют неоднородную систему. Например, в реакции

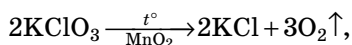


реагенты SO_2 и O_2 — газы, а катализатор оксид ванадия V_2O_5 — твердое вещество.

Гетерогенные реакции протекают на поверхности твердого тела.

Катализаторы обладают *избирательным действием*. Это значит, что данный катализатор может изменять скорость одной реакции и не влиять на скорость других реакций.

Если использовать разные катализаторы, то из одних и тех же реагентов можно получить различные продукты. Например, реакция разложения KClO_3 при нагревании в присутствии катализатора идет по уравнению



а без катализатора — по уравнению



Зависимость скорости реакции от величины поверхности реагентов

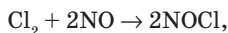
Реакции с участием твердых веществ проходят быстрее, когда эти вещества измельчены в порошок. Это объясняется тем, что отношение площади поверхности к массе у мелких частиц намного больше, чем у крупных частиц, следовательно, площадь контакта твердого тела с жидкостью или газом больше.

Чем больше площадь контакта твердого тела с реагентом, тем больше скорость химической реакции.

Например, реакция между соляной кислотой и цинком в виде гранул идет с небольшой скоростью. Если цинк измельчить в порошок и добавить к этому порошку соляную кислоту, произойдет бурная реакция.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определение средней и мгновенной скорости химической реакции. Какие факторы влияют на скорость химической реакции? Объясните влияние каждого из названных вами факторов.
2. Как изменится скорость реакции



если увеличить концентрацию оксида азота (II) в три раза? В чем заключается правило Вант-Гоффа?

3. Температурный коэффициент реакции



равен 2. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции при повышении температуры на 80°C ?

4. Каков физический смысл энергии активации E_a ?
5. Реакция образования продукта C из реагентов A и B характеризуется высокой энергией активации E_a . Можно ли получить вещество C из реагентов A и B при более низкой энергии активации? Объясните ваш ответ.

6. Какие реакции называются каталитическими? Приведите примеры каталитических реакций.
7. Какие виды катализа вам известны? В чем состоит основная суть катализа?
8. Зависит ли тепловой эффект реакции от ее энергии активации? Объясните ваш ответ.

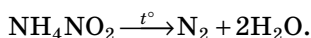
6.4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Все химические реакции можно разделить на две группы: необратимые и обратимые.

Необратимые реакции идут практически в одном направлении:

Реагент \rightarrow продукт.

Например, реакция разложения нитрита аммония NH_4NO_2 при нагревании является необратимой:

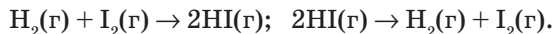


Если азот N_2 растворять в воде H_2O , то получить соль NH_4NO_2 невозможно ни при каких условиях, т. е. реакция $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ не идет.

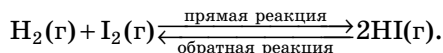
Большинство химических реакций может протекать в двух взаимно противоположных направлениях:

Реагент \rightleftharpoons продукт.

Такие реакции называются *обратимыми*. Например, при температуре 350°C возможно протекание следующих реакций:



Эти реакции записывают следующим образом:



Знак « \rightleftharpoons » показывает, что данная реакция обратима. Скорость прямой реакции v_{\rightarrow} запишем следующим образом:

$$v_{\rightarrow} = k_1 c(\text{H}_2) c(\text{I}_2).$$

Скорость прямой реакции уменьшается с течением времени, так как в системе уменьшаются концентрации водорода H_2 и иода I_2 .

Скорость обратной реакции равна

$$v_{\leftarrow} = k_2 (c(\text{HI}))^2.$$

Скорость обратной реакции увеличивается с течением времени, так как в системе увеличивается концентрация иодоводорода HI . Через некоторое время скорости прямой и обратной реакций становятся равными.

Состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, называют химическим равновесием. Условие равновесия: $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$.

Химическое равновесие является *динамическим*, так как в состоянии равновесия прямая и обратная реакции не прекращаются, а продолжают идти с равными скоростями (рис. 6.6).

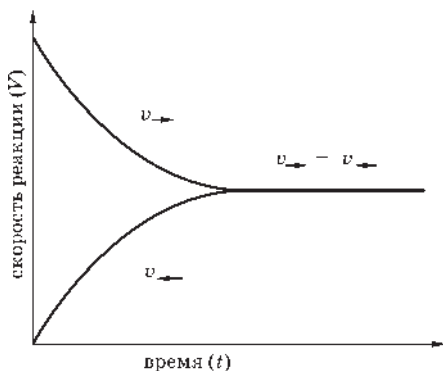
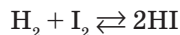


Рис. 6.6

Изменение скорости прямой v_{\rightarrow} и обратной v_{\leftarrow} реакций

Состояние химического равновесия характеризуется константой равновесия K . Для рассмотренной обратимой реакции



в состоянии равновесия $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$:

$$k_1 c(\text{H}_2) c(\text{I}_2) = k_2 (c(\text{HI}))^2,$$

откуда

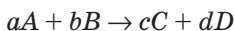
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{(c(\text{HI}))^2}{c(\text{H}_2) c(\text{I}_2)} = K,$$

где K — константа равновесия.

Константа равновесия зависит от температуры и природы реагентов, но не зависит от их концентраций и катализатора и постоянна при данной температуре.

Концентрации реагентов и продуктов в состоянии равновесия называются *равновесными*. В состоянии равновесия равновесные концентрации не изменяются. Обычно равновесные концентрации веществ обозначают формулами веществ в квадратных скобках ($[A]$, $[B]$ и т. д.).

Для любой равновесной системы



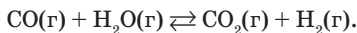
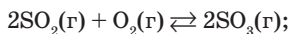
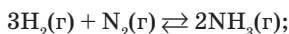
константа равновесия K имеет вид

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ — равновесные концентрации реагентов и продуктов; a , b , c , d — коэффициенты в уравнении обратимой химической реакции. Это уравнение является математическим выражением закона действующих масс для состояния равновесия. Как и в кинетическое уравнение, в уравнение для константы равновесия твердые вещества не входят.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведите примеры необратимых и обратимых реакций.
2. Система находится в состоянии равновесия. Объясните, какие процессы происходят в этой системе?
3. Почему химическое равновесие называют динамическим?
4. Напишите выражения констант равновесия для следующих реакций:



5. От каких факторов: а) зависит константа равновесия; б) не зависит константа равновесия?

6.5. ПОНЯТИЕ ОБ ЭНТРОПИИ И ЭНЕРГИИ ГИББСА

Реакции, которые идут сами по себе (без помощи извне), называются *самопроизвольными*. Одно время считали, что самопроизвольно могут протекать только экзотермические реакции. Однако в настоящее время известны и эндотермические реакции, которые идут сами по себе. Таким образом, только по изменению энтальпии (ΔH°) нельзя определить, будет данная реакция протекать самопроизвольно или нет.

Для того чтобы предсказать возможность самопроизвольного протекания химической реакции, вводят еще одну функцию состояния — *энтропию*, которую обозначают буквой S .

Энтропия характеризуется как мера хаотичности или беспорядка в системе.

Например, в кристалле хлорида натрия ионы Na^+ и Cl^- расположены в определенном порядке: каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- и наоборот. Кристалл NaCl — упорядоченная система с низким значением энтропии. Если расплавить кристалл, то кристаллическая решетка NaCl разрушается и становится невозможно описать положение ионов Na^+ и Cl^- относительно друг друга. В расплаве ионы Na^+ и Cl^- движутся хаотически, беспорядок увеличивается и, следовательно, увеличивается энтропия.

Из сказанного следует, что твердые вещества, которые характеризуются упорядоченной структурой, имеют самые низкие значения энтропии. Газы, молекулы которых движутся хаотически, имеют самые высокие значения энтропии.

Энтропия является функцией состояния системы, следовательно,

$$\Delta S = S_2 - S_1,$$

где S_1 — энтропия начального состояния системы; S_2 — энтропия конечного состояния системы.

В изолированной системе возможны только такие самопроизвольные процессы, которые приводят к увеличению энтропии:*

$$\Delta S > 0.$$

Энтропия возрастает до тех пор, пока в системе не наступит состояние динамического равновесия. Когда система находится в состоянии равновесия, энтропия имеет максимальное значение.

Для вычисления изменения энтропии в химических реакциях вводят стандартную энтропию, которую обозначают S° (стандартные условия: $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па и $T = 298$ К). Единица энтропии — джоуль на кельвин (Дж/К). Если энтропия отнесена к веществу количеством 1 моль, она называется *стандартной молярной энтропией*, ее единица — Дж/(К·моль).

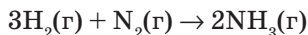
Значения стандартных молярных энтропии даны в специальных справочниках.

Изменение стандартной энтропии химической реакции (ΔS°) вычисляют по формуле

$$\Delta S^\circ = \sum(nS^\circ) (\text{продукты}) - \sum(nS^\circ) (\text{реагенты}).$$

* В изолированной системе нет обмена энергией или веществом между системой и окружающей средой. Изолированная система — это абстрактное понятие, так как в природе нет абсолютно изолированных систем.

Например, изменение стандартной энтропии образования аммиака по реакции



будет иметь следующее значение:

<i>n</i> , моль	3	1	2
<i>S</i> °, Дж/(К·моль)	131	192	193

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot 193 - (3 \cdot 131 + 192) = -199 \text{ Дж/(К·моль)}.$$

Отрицательный знак ΔS° показывает, что энтропия уменьшается, т. е. уменьшается беспорядок. Действительно, число газовых молекул в результате реакции уменьшается (из 4 моль реагентов образуются 2 моль продуктов).

Большинство химических реакций протекает в открытых системах, в которых происходит обмен энергией между системой и окружающей средой. Это значит, что для определения возможности самопроизвольного процесса в открытой системе надо одновременно учитывать изменение энтальпии ΔH и энтропии ΔS .

Термодинамическая функция состояния системы, которая учитывает влияние ΔH и ΔS на химическую реакцию, называется энергией Гиббса, или свободной энергией.

Гиббс Джозайя-Уиллард (1839–1903).

Американский ученый, один из основателей химической термодинамики. Имя Гиббса было присвоено многим величинам и понятиям новой отрасли химии — химической термодинамики (*энергия Гиббса, треугольник Гиббса, правило фаз Гиббса*).

В 1901 г. Лондонское королевское общество присудило Гиббсу медаль Коплея — самую почетную международную награду, учрежденную раньше нобелевских премий.

Энергия Гиббса обозначается буквой *G* и определяется уравнением

$$G = H - TS.$$

Из этого выражения следует, что при постоянной температуре ($T = \text{const}$)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔG — изменение энергии Гиббса.

В закрытых системах в условиях постоянства давления и температуры все самопроизвольные физические и химические процессы идут в направлении уменьшения энергии Гиббса:

$$\Delta G < 0.$$

Таким образом, при самопроизвольных процессах энтальпия и энтропия могут как увеличиваться, так и уменьшаться, но энергия Гиббса всегда уменьшается.

Если для химической реакции $\Delta G < 0$, то говорят, что такая *реакция термодинамически возможна*.

Если система находится в состоянии равновесия, то $\Delta G = 0$.

Обычно реакции характеризуют по значению стандартного изменения энергии Гиббса ΔG° , т.е. при стандартных условиях, когда относительные молярные концентрации веществ (или относительные парциальные давления для газов) равны единице*.

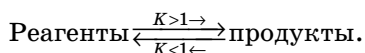
Если ΔG° реакции имеет отрицательный знак и большое по абсолютной величине значение, то для этой реакции в состоянии равновесия преобладают продукты (говорят, что равновесие сдвинуто вправо).

Если ΔG° реакции имеет большое положительное значение, то в равновесной смеси преобладают реагенты (равновесие сдвинуто влево).

О сдвиге химического равновесия можно судить также по значению константы равновесия K .

Если $K > 1$, это значит, что в равновесной системе содержание продуктов намного больше содержания реагентов, т.е. равновесие сдвинуто вправо (в сторону образования продуктов).

Если $K < 1$, это значит, что в равновесной системе содержание реагентов больше содержания продуктов, т.е. равновесие сдвинуто влево (в сторону образования реагентов):



Для того чтобы вычислить стандартное изменение энергии Гиббса ΔG° , надо знать стандартное изменение энтальпии ΔH° , стандартное изменение энтропии ΔS° и абсолютную температуру, при которой идет данная реакция:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

Например, вычислим стандартное изменение энергии Гиббса для реакции разложения карбоната магния при 400 и 1000 К:



ΔH° , кДж/моль	-1113	-602	-394
S° , Дж/(К·моль)	66	27	214

Справочные данные относятся к температуре $T = 298$ К, однако значения ΔH° и ΔS° мало зависят от температуры, поэтому можно считать $\Delta H_T^\circ \sim \Delta H_{298}^\circ$ и $\Delta S_T^\circ \sim \Delta S_{298}^\circ$.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum(n\Delta H^\circ)(\text{продукты}) - \sum(n\Delta H^\circ)(\text{реагенты}) = \\ &= (-602) + (-394) - (-1113) = +117 \text{ кДж}; \\ \Delta S^\circ &= \sum(n\Delta S^\circ)(\text{продукты}) - \sum(n\Delta S^\circ)(\text{реагенты}) = \\ &= 27 + 214 - 66 = 175 \text{ Дж/К} = 0,175 \text{ кДж/К}; \\ \Delta G_{400}^\circ &= +117 - 400 \cdot 0,175 = +47 \text{ кДж}; \\ \Delta G_{1000}^\circ &= +117 - 1000 \cdot 0,175 = -58 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

* Основная молярная концентрация вещества равна c/c° , где $c^\circ = 1$ моль/л. Относительное парциальное давление газа равно P/P° , где $P^\circ = 1$ атм.

Таким образом, при $T = 400 \text{ К}$ самопроизвольная реакция разложения MgCO_3 невозможна ($\Delta G^\circ > 0$), а при $T = 1000 \text{ К}$ — возможна ($\Delta G^\circ < 0$).

Следует помнить, что знак ΔG указывает только на возможность протекания реакции, но ничего не говорит о скорости данной реакции, которая зависит от величины энергии активации.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие реакции называются самопроизвольными? Приведите примеры таких реакций.
2. Что характеризует энтропия?
3. Вода в природе существует в трех агрегатных состояниях: лед, жидкость и пар. В каком из указанных состояний энтропия максимальна? Почему?
4. Энтропия системы имеет максимальное значение. В каком состоянии находится эта система?
5. Чему равно стандартное изменение энтропии химической реакции?
6. Что характеризует энергия Гиббса?
7. Как изменяются функции состояния системы ΔH , ΔS и ΔG для возможной химической реакции?
8. Как с помощью энергии Гиббса определить возможность протекания химической реакции?

6.6. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

В изолированной системе состояние динамического равновесия сохраняется сколь угодно долго.

Изменение внешних условий (температура, давление — для газов, концентрация), при которых система находилась в состоянии равновесия ($v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$; $\Delta G^\circ = 0$), приводит к нарушению равновесия. Скорости прямой и обратной реакций изменяются неодинаково ($v'_{\rightarrow} \neq v'_{\leftarrow}$; $\Delta G^\circ \neq 0$). С течением времени в системе устанавливается новое состояние равновесия $v''_{\rightarrow} = v''_{\leftarrow}$ с новыми равновесными концентрациями.

Переход системы из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние называют смещением, или сдвигом, химического равновесия.

Направление смещения химического равновесия в результате изменения внешних условий определяется *принципом Ле Шателье*.

Ле Шателье Анри-Луи (1850–1936).

Французский ученый-химик и металлург, вклад в науку которого связан с изучением *химического равновесия*, исследованием *смещения равновесия* химического процесса под действием температуры и давления.

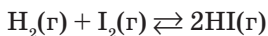
Ле Шателье не был удостоен Нобелевской премии, так как эта премия присуждалась только авторам работ, выполненных или получивших признание в год получения премии. Важнейшие работы Ле Шателье были выполнены задолго до 1901 г., года первого присуждения нобелевских премий.

Принцип Ле Шателье: если на систему, которая находится в состоянии равновесия, оказывать внешнее воздействие, то в системе усиливаются те процессы, которые уменьшают это воздействие.

Изменение концентрации

Увеличение концентрации реагентов способствует увеличению скорости прямой реакции, что приводит к смещению равновесия в сторону образования продуктов.

Определим направление смещения равновесия в системе



при увеличении концентрации водорода.

Константа равновесия K для этой системы выражается уравнением

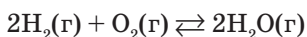
$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}.$$

При увеличении знаменателя (в систему прибавили H_2) должен увеличиться числитель $[\text{HI}]$, так как при данной температуре K — величина постоянная. Следовательно, прямая реакция образования HI пойдет с большей скоростью, и равновесие сместится вправо — в сторону образования продукта реакции HI .

Изменение давления (для газов)

Увеличение давления в системе смещает равновесие в сторону образования меньшего числа молей.

Определим, в какую сторону сместится равновесие в системе



при увеличении давления в системе в два раза.

Кинетические уравнения для прямой и обратной реакций имеют вид

$$v_{\rightarrow} = k_1[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]; \quad v_{\leftarrow} = k_2[\text{H}_2\text{O}]^2; \quad v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}.$$

При увеличении давления в системе в два раза концентрации всех веществ тоже увеличатся в два раза, так как давление прямо пропорционально числу молей.

Кинетические уравнения для прямой и обратной реакций после увеличения давления будут иметь вид:

$$\begin{aligned} v'_{\rightarrow} &= k_1[2\text{H}_2]^2[2\text{O}_2] = 8k_1[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]; \\ v'_{\leftarrow} &= k_2[2\text{H}_2\text{O}]^2 = 4k_2[\text{H}_2\text{O}]^2. \end{aligned}$$

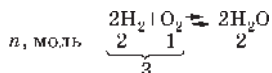
Таким образом, скорость прямой реакции увеличилась в восемь раз:

$$\frac{v'_{\rightarrow}}{v_{\rightarrow}} = \frac{8k_1[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]}{k_1[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]} = 8,$$

а скорость обратной реакции тоже увеличилась, но только в четыре раза:

$$\frac{v'_{\leftarrow}}{v_{\leftarrow}} = \frac{4k_2[\text{H}_2\text{O}]^2}{k_2[\text{H}_2\text{O}]^2} = 4.$$

Полученный результат показывает, что равновесие сместится вправо — в сторону образования H_2O (в сторону меньшего числа молей):



Если число молей реагентов и продуктов равно, то изменение давления в системе не приводит к смещению равновесия, так как скорости прямой и обратной реакций изменяются в одинаковое число раз.

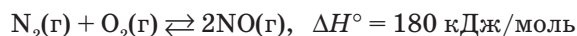
При изменении давления в системе константа равновесия не изменяется.

Влияние температуры

Изменение температуры приводит к изменению константы равновесия.

Согласно принципу Ле Шателье, если повышается температура (система получает дополнительное количество энергии), то в системе усиливаются процессы, которые сопровождаются поглощением энергии, поэтому *повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермической реакции*.

Например, из термохимического уравнения:



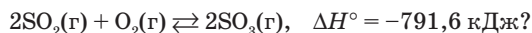
следует, что прямая реакция является эндотермической, следовательно, увеличение температуры приведет к тому, что равновесие сместится вправо — в сторону образования NO.

Влияние катализатора

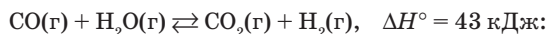
Участие катализаторов в химической реакции не приводит к смещению равновесия, так как при введении катализатора скорости прямой и обратной реакций изменяются в одинаковое число раз, при этом константа равновесия не изменяется, а изменяется только скорость, с которой в системе устанавливается состояние равновесия.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что называется смещением химического равновесия?
2. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
3. Какие внешние условия влияют на смещение химического равновесия? Каково их влияние?
4. Какие условия (температура, давление) будут способствовать увеличению выхода оксида серы (VI), если он образуется по реакции



5. В какую сторону сместится равновесие обратимой реакции



- а) при увеличении концентрации CO;
- б) при уменьшении концентрации CO₂;
- в) при увеличении температуры;
- г) при уменьшении давления;
- д) при введении катализатора?

Объясните ваши ответы.

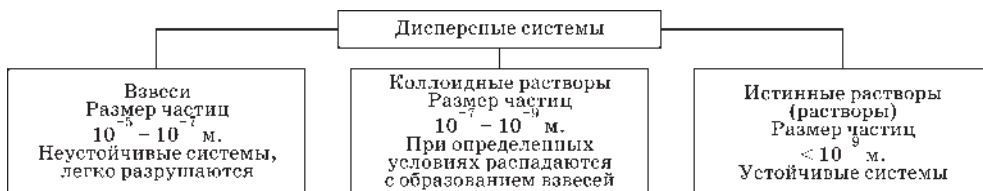
6. Как влияют абсолютное значение и знак ΔG° на смещение химического равновесия?
7. Как характеризует константа равновесия состояние химического равновесия?

РАСТВОРЫ

7.1. ПОНЯТИЕ О РАСТВОРЕ

Система, в которой одно вещество распределено в другом веществе, называется *дисперсной системой*.

На практике мы часто встречаемся с дисперсными системами, в которых среда является жидким веществом. Это такие важные природные системы, как морская и речная вода, разнообразные жидкие системы, которые широко используются в технике и жизни человека. Жидкие дисперсные системы имеют различные свойства в зависимости от размеров распределенных частиц. Дисперсные системы в зависимости от размера распределенных в них частиц делят на взвеси, коллоидные растворы и истинные растворы.



Под растворами мы будем понимать истинные растворы.

Основным признаком истинных растворов является их *однородность*. Это свойство приближает истинные растворы к химическим соединениям, но истинные растворы отличаются от химических соединений тем, что не имеют определенного состава. Таким образом, истинные растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями и механическими смесями:



Растворы — гомогенные (однородные) физико-химические системы, которые состоят из нескольких компонентов: растворенного вещества и продуктов их взаимодействия.

Обычно растворителем является компонент, который находится при данных условиях в том же агрегатном состоянии, что и раствор. Если оба компонента в чистом виде находятся в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считают то вещество, которого больше в растворе.

По агрегатному состоянию растворы могут быть твердыми, жидкими и газообразными. На практике мы часто встречаемся с жидкими растворами, в которых растворителем является вода. Например, большинство химических реакций протекает в водных растворах. В воде могут растворяться жидкие, твердые и газообразные вещества. Примерами систем «вода — твердые вещества» являются растворы солей, щелочей, некоторых кислот, сахара и других веществ.

Растворы спирта, ацетона, серной и азотной кислот представляют собой примеры систем «вода — жидкие вещества», и, наконец, системы «вода — газообразные вещества» образованы растворами аммиака, хлороводорода, оксида углерода (IV) и др.

Растворы по своему составу являются сложными системами. Например, раствор серной кислоты H_2SO_4 в воде состоит из следующих компонентов: растворитель — вода, растворенное вещество — H_2SO_4 , продукты взаимодействия серной кислоты и воды — ионы H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , а также $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие дисперсные системы вы знаете?
2. Что такое истинный раствор?
3. Дайте примеры водных растворов.
4. Назовите основные компоненты раствора серной кислоты в воде.

7.2. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

Способность вещества растворяться в воде или каком-нибудь другом растворителе называется растворимостью данного вещества в воде или в этом растворителе.

Количественно растворимость обычно выражают числом граммов вещества, которое можно максимально растворить в 100 г растворителя (воды) при данной температуре. Это число называют *коэффициентом растворимости*, или *растворимостью*.

По растворимости все вещества делят на три группы:

- 1) вещества, хорошо растворимые в воде, — сахар, спирт, серная кислота, аммиак, хлороводород, многие соли;
- 2) вещества, практически нерастворимые в воде, — многие металлы, инертные газы, мел, сульфат бария и др.;
- 3) вещества, малорастворимые в воде, — азот, кислород, сульфат кальция и др.

Часто малорастворимые и практически нерастворимые вещества объединяют в одну группу — нерастворимые вещества. Растворимость важнейших кислот, оснований и солей дана в таблице растворимости (см. Приложение 3).

Растворимость зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от условий: температуры и давления (для газов).

Зависимость растворимости веществ от температуры можно показать при помощи кривых растворимости. Растворимость большинства твердых веществ, как правило, увеличивается при повышении температуры (рис. 7.1). Для нескольких веществ — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Li_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — растворимость уменьшается при повышении температуры. Растворимость газов при повышении температуры уменьша-

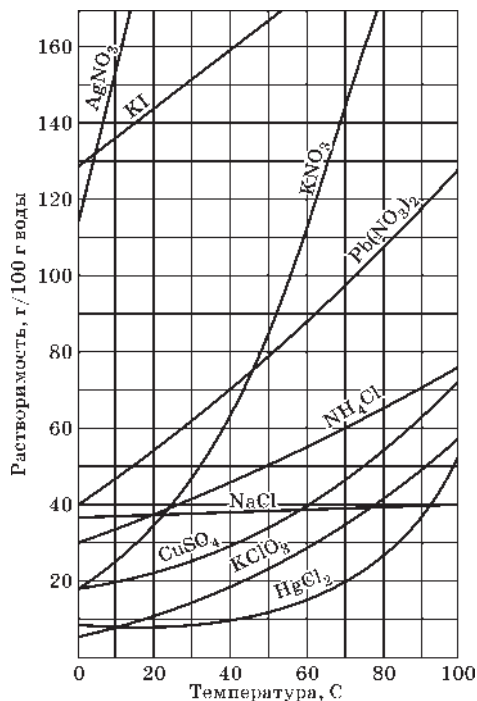


Рис. 7.1
Растворимость некоторых солей в воде

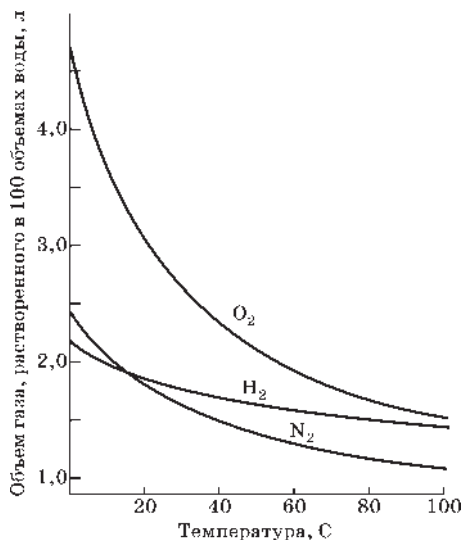


Рис. 7.2
Растворимость некоторых газов в воде

ется (рис. 7.2), но при повышении давления увеличивается, что легко объясняет молекулярно-кинетическая теория.

Вещества не могут растворяться в воде бесконечно. Для каждого вещества при определенных условиях наступает такое равновесное состояние системы «вода — вещество», когда вещество больше не растворяется в воде. Раствор, в котором при данных условиях вещество больше не растворяется, называется *насыщенным*. Раствор, в котором при данных условиях вещество еще может растворяться, называется *ненасыщенным*.

При изменении условий растворения ненасыщенный раствор легко можно превратить в насыщенный и обратно — от насыщенного раствора можно перейти к ненасыщенному.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое растворимость вещества?
2. Дайте примеры хорошо растворимых в воде веществ.
3. Дайте примеры практически нерастворимых в воде веществ.
4. Как зависит растворимость твердых веществ от температуры?
5. Как зависит растворимость газов от температуры?
6. Какой раствор называется насыщенным, а какой — ненасыщенным? Как насыщенный раствор превратить в ненасыщенный и обратно — ненасыщенный раствор сделать насыщенным?

7.3. ПРИРОДА ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ

Химическую, или гидратную, теорию растворов, которая говорит о химическом характере процесса растворения, создал русский ученый Д. И. Менделеев. Эта теория легла в основу современной теории растворов, которую развили в своих трудах многие другие ученые.

Растворение — это сложный физико-химический процесс, который происходит при растворении какого-нибудь вещества в растворителе. Процесс растворения состоит из двух процессов:

- 1) разрушение структуры вещества и распределение его молекул (или ионов) по всему объему растворителя. Этот процесс требует затраты энергии ($\Delta H_1 > 0$);
- 2) взаимодействие молекул растворителя с молекулами (ионами) растворяемого вещества. При этом процессе выделяется энергия ($\Delta H_2 < 0$).

В результате химического взаимодействия растворенного вещества и растворителя образуются соединения, которые называются *сольватами* (в случае водных растворов — *гидратами*). Часто сольваты (гидраты), которые образуются при растворении веществ, так прочны, что их можно выделить из растворов в кристаллическом состоянии.

Если гидраты выделяются из водных растворов, они называются кристаллогидратами. Например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) и т. д.

Общий тепловой эффект процесса растворения вещества (ΔH) зависит от соотношения величин ΔH_1 и ΔH_2 первого и второго процессов:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

Например, при растворении в воде едкого натра или серной кислоты выделяется большое количество теплоты — температура раствора повышается. Следовательно, процесс растворения этих веществ экзотермический и $\Delta H < 0$. При растворении в воде нитрата аммония температура раствора понижается, что говорит о поглощении теплоты. Процесс растворения нитрата аммония эндотермический и $\Delta H > 0$.

Тепловая энергия, которая выделяется или поглощается при растворении веществ, называется теплотой растворения.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Из каких процессов состоит процесс растворения?
2. От чего зависит тепловой эффект процесса растворения?
3. Что такое теплота растворения?

7.4. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Важной характеристикой раствора является его количественный состав, т. е. содержание растворенного вещества в определенной массе или определенном объеме раствора или растворителя.

Существует несколько способов выражения состава растворов: массовая доля растворенного вещества, молярная концентрация раствора и др.

Массовая доля растворенного вещества (ω)

Массовая доля ω — это отношение массы растворенного вещества к массе раствора. Она выражается в долях единицы или в процентах.

Массовую долю растворенного вещества можно найти по формуле

$$\omega(\%) = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{р}}} \cdot 100\%,$$

где $\omega(\%)$ — массовая доля растворенного вещества, %; $m_{\text{в}}$ — масса растворенного вещества, г или кг; $m_{\text{р}}$ — масса раствора, г или кг.

Таким образом, массовая доля, выраженная в процентах, показывает число граммов растворенного вещества в 100 г раствора.

Знание ω удобно, так как позволяет определять содержание растворенного вещества в данной массе и данном объеме раствора известной плотности ρ . Если $m_{\text{р}} = m_{\text{в}} + m_{\text{H}_2\text{O}}$ или $m_{\text{р}} = \rho V$, то

$$\omega(\%) = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{в}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% \quad \text{или} \quad \omega(\%) = \frac{m_{\text{в}}}{\rho \cdot V} \cdot 100\%.$$

Молярная концентрация (c)

Молярная концентрация, или просто концентрация, — это отношение количества растворенного вещества к объему раствора:

$$c = \frac{n}{V},$$

где c — молярная концентрация, моль/л, Кмоль/м³; n — количество растворенного вещества, моль; V — объем раствора, л или м³.

Молярная концентрация показывает количество растворенного вещества в 1 л раствора. Если 1 л раствора содержит 1 моль растворенного вещества, то в этом растворе $c = 1$ моль/л.

В зависимости от содержания растворенного вещества в растворе различают разбавленные и концентрированные растворы. Разбавленные растворы содержат мало растворенного вещества по сравнению с растворителем, концентрированные растворы имеют относительно высокое содержание растворенного вещества. Границы между концентрированными и разбавленными растворами условны.

Чтобы приготовить раствор заданного состава, необходимо рассчитать массы растворенного вещества и растворителя. И наоборот, зная содержание растворенного вещества в определенной массе или определенном объеме раствора, можно рассчитать количественные характеристики растворов — ω и c .

Пример 7.1. Определить массу соли, которая содержится в растворе объемом 0,3 л с массовой долей растворенного вещества $\omega = 10\%$ и плотностью $\rho = 1,1$ г/мл.

Решение. Из формулы

$$\omega(\%) = \frac{m_{\text{в}}}{\rho \cdot V} \cdot 100\%$$

можно определить $m_{\text{в}}$:

$$m_{\text{в}} = \frac{\rho \cdot V \cdot \omega}{100}.$$

Подставив значения, получим

$$m_{\text{в}} = \frac{1,1 \cdot 300 \cdot 10}{100} = 33 \text{ г.}$$

Пример 7.2. Раствор объемом 0,5 л содержит уксусную кислоту CH_3COOH массой 120 г. Определить молярную концентрацию раствора.

Решение. По определению молярной концентрации

$$c = \frac{n}{V}, \text{ а } n = \frac{m}{M}.$$

Для уксусной кислоты CH_3COOH $M_r = 60$, $M = 60$ г/моль. По условию задачи масса кислоты $m = 120$ г, следовательно,

$$n = \frac{m}{M} = \frac{120}{60} = 2 \text{ моль.}$$

Значит,

$$c = \frac{2}{0,5} = 4 \text{ моль/л.}$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие способы выражения состава растворов вы знаете?
2. Что показывает массовая доля растворенного вещества?
3. Что показывает молярная концентрация раствора?
4. Какие растворы называются концентрированными, а какие разбавленными?

7.5. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Понятие об электролитах и неэлектролитах

Водные растворы кислот, оснований и солей имеют важное практическое свойство: они могут проводить электрический ток.

Вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток, называются электролитами.

К электролитам относятся соли, основания и кислоты. Известно, что металлы хорошо проводят электрический ток, они называются проводниками первого рода. В отличие от металлов, электролиты называются проводниками второго рода.

Вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрического тока, называются неэлектролитами.

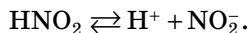
Неэлектролитами являются большинство органических соединений.

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Многие явления, связанные со свойствами растворов электролитов, объяснила теория электролитической диссоциации, основные положения которой разработал шведский ученый С. Аррениус (1887).

Основные положения теории электролитической диссоциации следующие.

1. При растворении в воде электролиты диссоциируют (распадаются) на противоположно заряженные ионы (положительные и отрицательные):



Ионы резко отличаются по своим свойствам от нейтральных атомов или простых веществ. Например, медь Cu — металл красного цвета, а ионы Cu^{2+} придают соединениям синий или зеленый цвет; хлор Cl_2 — это газ желто-зеленого цвета с неприятным резким запахом, ионы Cl^- бесцветны и не имеют запаха.

2. Процесс диссоциации — процесс обратимый:



Это значит, что в растворе электролита наряду с процессом *ионизации* происходит обратный процесс — *моляризация* (образование из ионов молекул); в результате этих двух процессов устанавливается динамическое равновесие.

3. Движение ионов в растворе хаотическое (беспорядочное). Если через раствор электролита пропустить постоянный электрический ток, движение ионов становится направленным: положительные ионы движутся к катоду, поэтому получили название *катионы*, отрицательные ионы — к аноду, поэтому они называются *анионами* (рис. 7.3).

Теория электролитической диссоциации Аррениуса получила дальнейшее развитие в работах других ученых. Современная теория электролитической диссоциации, которая объяснила механизм этого процесса, в свою основу положила химическую (гидратную) теорию растворов Менделеева.

Механизм процесса электролитической диссоциации ионного соединения и полярной молекулы электролита можно показать при помощи следующих схем:

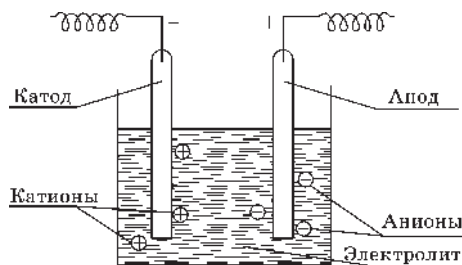
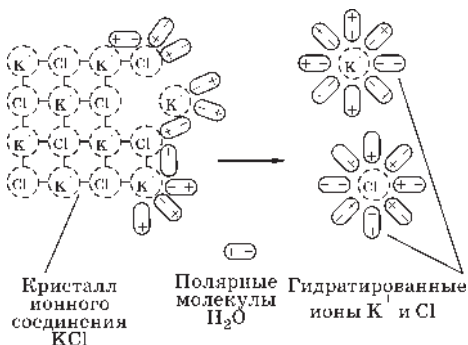


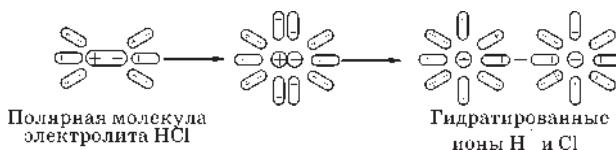
Рис. 7.3

Направление движения ионов в расплаве или растворе электролита под действием постоянного электрического тока



Молекулы воды полярны. При растворении электролита в воде полярные молекулы воды окружают молекулы электролита (полярные или ионные) и ориентируются вокруг них в зависимости от расположения положительных и отрицательных

зарядов. Взаимодействие молекул воды с молекулами электролита ослабляет связи в последних, молекулы воды как бы «разрывают» молекулы электролита. Легче всего диссоциируют соединения с ионной связью.

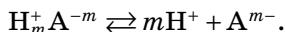


Следовательно, причина электролитической диссоциации — взаимодействие молекул электролита с полярными молекулами воды.

Распад электролита на ионы под действием полярных молекул воды называется электролитической диссоциацией.

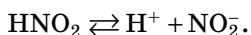
КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ И СОЛИ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Диссоциация кислот



Кислоты — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы водорода и отрицательные ионы кислотных остатков.

Например,

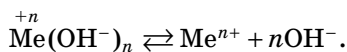


Многоосновные кислоты диссоциируют по отдельным ступеням (ступенчато):

- $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ — первая ступень;
- $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ — вторая ступень.

Практически диссоциация идет по первой ступени. Ступенчатая диссоциация многоосновных кислот объясняет образование кислых солей.

Диссоциация оснований



Основания — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы металлов и отрицательные ионы гидроксогрупп (гидроксид-ионы).

Например,



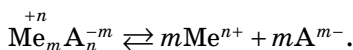
Основания, в которых несколько гидроксогрупп, диссоциируют ступенчато:

- $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgOH}^+ + \text{OH}^-$ — первая ступень;
- $\text{MgOH}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$ — вторая ступень.

Как и в случае многоосновных кислот, диссоциация практически идет по первой ступени. Ступенчатая диссоциация оснований объясняет образование основных солей.

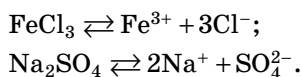
Диссоциация солей

Диссоциация средних солей



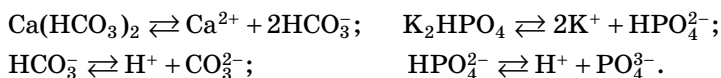
Средние (нормальные) соли — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы металлов (катионы) и отрицательные ионы кислотных остатков (анионы).

Средние соли диссоциируют не ступенчато, а сразу:



Диссоциация кислых солей

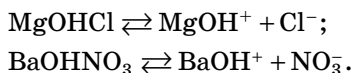
Кислые соли — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы металлов (катионы) и отрицательные ионы кислотных остатков (анионы), которые содержат атомы водорода.



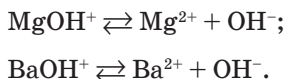
Для кислых солей теоретически возможна вторая ступень диссоциации, которая тождественна второй ступени диссоциации многоосновной кислоты.

Диссоциация основных солей

Основные соли — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы основных остатков (катионы) и отрицательные ионы кислотных остатков (анионы).



Для основных солей также теоретически возможна вторая ступень диссоциации, которая является второй ступенью диссоциации основания:



Практически диссоциация кислых и основных солей идет только по первой ступени.

Степень электролитической диссоциации α . Сильные и слабые электролиты

Электролиты при одних и тех же условиях диссоциируют неодинаково. Количественно процесс диссоциации характеризуют две величины — степень электролитической диссоциации и константа диссоциации.

Степень электролитической диссоциации (α) — это отношение числа диссоциированных молекул $N_{\text{(дис)}}$ к общему числу растворенных молекул электролита $N_{\text{(общ)}}$:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{общ}}}.$$

Определение α проводят в растворах электролитов одинаковой концентрации $c = 0,1$ моль/л при одной и той же температуре.

Часто степень электролитической диссоциации выражают в процентах:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{общ}}} \cdot 100\%,$$

тогда величина α показывает, какой процент растворенных молекул электролита диссоциирует (распадается) на ионы. Если $N_{\text{дис}} = N_{\text{общ}}$, степень диссоциации $\alpha = 100\%$. В этом случае все молекулы электролита распадаются на ионы. Если $N_{\text{дис}} = 0$, степень диссоциации $\alpha = 0$, т. е. вещество не диссоциирует. Значения α находятся в пределах от 0 до 100%.

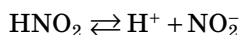
В зависимости от численных значений степени диссоциации все электролиты условно делят на две группы: сильные и слабые. К сильным электролитам ($\alpha > 30\%$) относятся практически все соли, щелочи и некоторые кислоты: HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄, HMnO₄, H₂SO₄. Условно принято считать, что сильные электролиты при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы.

К слабым электролитам ($\alpha < 30\%$) относятся вода, малорастворимые основания, NH₄OH и некоторые кислоты: HNO₂, H₂CO₃, CH₃COOH, HClO. Слабые электролиты при растворении в воде только частично диссоциируют на ионы.

Степень электролитической диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от концентрации раствора и температуры. При разбавлении раствора степень электролитической диссоциации увеличивается.

Электролитическую диссоциацию как процесс равновесный можно характеризовать константой равновесия, которая в этом случае называется *константой диссоциации*.

Например, для диссоциации азотистой кислоты:



константа равновесия (диссоциации) запишется следующим образом:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

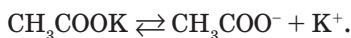
(в квадратных скобках — молярные концентрации ионов и недиссоциированных молекул кислоты).

Как и степень диссоциации, константа диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры, но, в отличие от степени диссоциации, константа диссоциации не зависит от концентрации раствора (для разбавленных растворов). Поскольку степень диссоциации зависит от концентрации, а константа диссоциации — нет, то константа диссоциации является более универсальной характеристикой электролита, чем степень диссоциации.

Так как многоосновные кислоты и основания многовалентных металлов диссоциируют ступенчато, то каждой ступени диссоциации соответствует своя константа диссоциации. Например, для диссоциации фосфорной кислоты

$$\begin{aligned}\text{H}_3\text{PO}_4 : K_1 &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3}; \\ \text{H}_2\text{PO}_4^- : K_2 &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4^-]} = 6,3 \cdot 10^{-8}; \\ \text{HPO}_4^{2-} : K_3 &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^{-12}.\end{aligned}$$

Если к раствору слабого электролита добавить другой, сильный электролит, который содержит один из ионов, образующихся при диссоциации первого электролита, то степень диссоциации слабого электролита уменьшится. Например, к раствору уксусной кислоты (слабый электролит) можно прибавить соль этой кислоты — ацетат калия (сильный электролит, который диссоциирует практически полностью):



Для диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

При добавлении соли концентрация ионов CH_3COO^- возрастает, т.е. увеличивается числитель в выражении константы диссоциации уксусной кислоты. Чтобы величина K оставалась постоянной, должен увеличиться знаменатель, т.е. концентрация недиссоциированной уксусной кислоты. Концентрация недиссоциированной уксусной кислоты увеличится, если часть ионов H^+ и CH_3COO^- образуют молекулы CH_3COOH .

Следовательно, степень диссоциации слабого электролита уменьшается при добавлении к его раствору ионов, одинаковых с ионами этого слабого электролита.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое процесс электролитической диссоциации?
2. Какие вещества называются электролитами, а какие — неэлектролитами?
3. Что такое ионы? Чем ионы отличаются от нейтральных атомов? Приведите примеры.
4. Почему соединения с ионной связью диссоциируют в водных растворах лучше соединений с полярной связью?
5. Какова причина процесса электролитической диссоциации?
6. Что значит: процесс диссоциации — процесс обратимый?
7. Какие электролиты диссоциируют ступенчато? Приведите примеры.
8. Что такое кислоты, основания и соли с точки зрения теории электролитической диссоциации?
9. Что показывает степень электролитической диссоциации?
10. Что характеризует константа диссоциации?
11. Какие электролиты называются сильными? Дайте примеры сильных электролитов.
12. Что такое слабые электролиты? Дайте примеры слабых электролитов.

7.6. ИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ. УСЛОВИЯ НЕОБРАТИМОСТИ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ

Согласно теории электролитической диссоциации, сильные электролиты практически полностью диссоциируют на ионы, поэтому сущность процессов, которые протекают в растворах электролитов, выражается при помощи ионно-молекулярных уравнений.

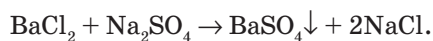
В ионно-молекулярных уравнениях слабые электролиты, малорастворимые соединения и неэлектролиты (простые вещества, оксиды и газы) записываются в виде молекул, а сильные электролиты — в виде ионов.

Ионные реакции практически необратимы (идут до конца), если один из продуктов реакции уходит из сферы реакции, т.е. в результате реакции образуется малорастворимое вещество (осадок), газообразное вещество (газ) или слабый электролит.

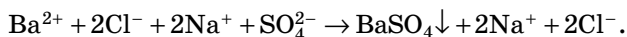
Рассмотрим каждый случай.

I. Образование малорастворимых веществ.

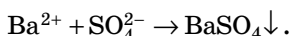
Молекулярное уравнение:



Полное ионно-молекулярное уравнение:



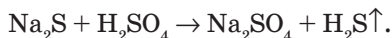
Сократив ионы, которые не принимают участия в реакции, получим сокращенное (краткое) ионно-молекулярное уравнение:



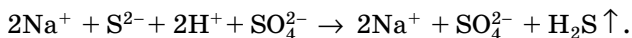
Сущность данной реакции заключается в том, что образование осадка сульфата бария BaSO_4 происходит при взаимодействии любых растворимых сильных электролитов, которые содержат ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} .

II. Образование газообразного вещества.

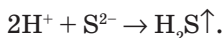
Молекулярное уравнение:



Полное ионно-молекулярное уравнение:



Сокращенное ионно-молекулярное уравнение:

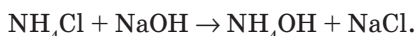


III. Образование слабого электролита (малодиссоциированного соединения).

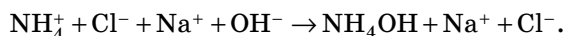
Случай образования слабого электролита рассмотрим на примерах двух реакций.

1. Образование слабого электролита — гидроксида аммония NH_4OH .

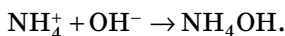
Молекулярное уравнение:



Полное ионно-молекулярное уравнение:



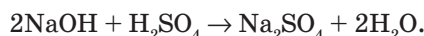
Сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



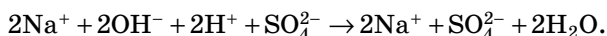
Все продукты этой реакции — хорошо растворимые в воде вещества, но реакция практически необратима, так как один из продуктов реакции NH_4OH — слабый электролит (малодиссоциированное соединение), который уходит из сферы реакции.

2. Образование слабого электролита — воды H_2O .

Молекулярное уравнение:



Полное ионно-молекулярное уравнение:



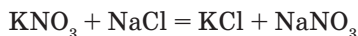
Сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



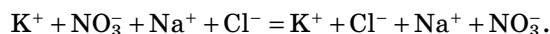
Сокращенное ионное уравнение выражает природу реакции нейтрализации сильного основания сильной кислотой.

Если в растворе электролитов не происходит связывания ионов, то реакции обмена не идут.

Например, в молекулярном уравнении:



все участвующие в реакции вещества — сильные растворимые электролиты, которые в растворе диссоциируют на ионы:



Полное ионное уравнение показывает, что в растворе находятся только ионы K^+ , Na^+ , NO_3^- , Cl^- , которые образуются как при смешивании растворов солей KNO_3 и NaCl , так и при смешивании растворов солей KCl и NaNO_3 .

Осадок, газ или слабый электролит не образуются, поэтому реакция не идет ни в прямом, ни в обратном направлении.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие условия необратимости ионных реакций вы знаете?
2. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные (полные и сокращенные) уравнения следующих реакций:
 - а) $\text{FeS} + \text{HCl}$; $\text{CuSO}_4 + \text{KOH}$; $\text{HNO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2$;
 - б) $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{CaCl}_2$; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3$; $\text{H}_2\text{S} + \text{CsOH}$.
3. Определите реакции, которые идут практически необратимо. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные (полные и сокращенные) уравнения этих реакций:
 - а) $\text{KNO}_3 + \text{CaCl}_2$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{KOH}$; $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$;
 - б) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{ZnSO}_4 + \text{NaNO}_3$; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

7.7. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Диссоциация воды

Вода — слабый электролит. Очень небольшая часть молекул воды ($5,5 \cdot 10^{-8}$) диссоциирует на ионы водорода и гидроксид-ионы:



В чистой воде концентрация ионов H^+ равна концентрации ионов OH^- :

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов представляет собой постоянную при данной температуре величину для всех водных растворов, эта величина называется ионным произведением воды (K_B). Численное значение его при 22°C равно 10^{-14} :

$$K_B = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Концентрация ионов водорода $[\text{H}^+]$ характеризует среду раствора: для кислого раствора $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, для нейтрального $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л, для щелочного $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Кислотность раствора удобно характеризовать *водородным показателем* pH, который представляет собой отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Водородный показатель pH изменяется от 1 до 14 и в зависимости от реакции среды принимает следующие значения: в кислой среде $\text{pH} < 7$, в нейтральной среде $\text{pH} = 7$, в щелочной среде $\text{pH} > 7$.

Гидролиз солей

Известно, что водные растворы некоторых средних солей имеют кислую или щелочную реакцию, хотя эти соли не имеют в своем составе ни ионов водорода, ни гидроксид-ионов. Изменение реакции среды при растворении средней соли в воде объясняется взаимодействием ионов соли с водой.

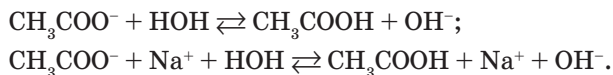
Реакция взаимодействия ионов соли с водой, в результате которой образуются малодиссоциированные частицы (молекулы или ионы), называется гидролизом солей.

Гидролизу подвергаются только те соли, в состав которых входят катион слабого основания либо анион слабой кислоты или одновременно катион слабого основания и анион слабой кислоты. Таким образом, гидролиз соли идет по иону, который соответствует слабому электролиту. Процесс зависит от природы соли. Возможны следующие случаи гидролиза.

1. Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой (Na_2CO_3 , K_2S , CH_3COONa и др.).

Например, гидролиз соли CH_3COONa , образованной сильным основанием NaOH и слабой кислотой CH_3COOH , протекает по аниону кислоты CH_3COO^- , при взаимодействии которого с водой образуется слабый электролит — кислота CH_3COOH , а в растворе накапливаются гидроксид-ионы OH^- .

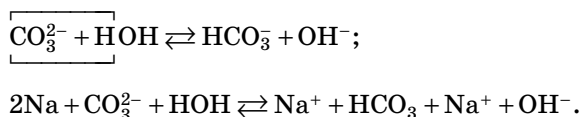
Сокращенное и полное ионно-молекулярные уравнения имеют следующий вид:



В результате гидролиза соли смещается равновесие диссоциации воды и реакция раствора такой соли становится щелочной:



Если соль образована сильным основанием, но многоосновной слабой кислотой, как, например, Na_2CO_3 , то гидролиз соли также протекает по аниону CO_3^{2-} , при взаимодействии которого с водой образуется малодиссоциированный анион, а в растворе накапливаются гидроксид-ионы OH^- :



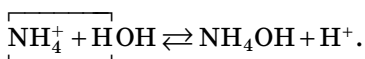
Результатом гидролиза является образование кислой соли. Молекулярное уравнение гидролиза соли:



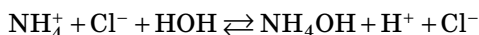
Если соль образована сильным основанием и слабой кислотой, то гидролиз соли ведет к образованию слабой кислоты (или кислой соли); реакция раствора такой соли является щелочной.

2. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой (CuCl_2 , NH_4Cl , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.).

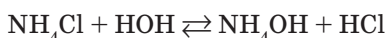
Для соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием однозарядного катиона, как, например, NH_4Cl , гидролиз протекает по катиону слабого основания NH_4^+ :



Это сокращенное ионно-молекулярное уравнение. Очевидно, что гидролиз соли в этом случае ведет к образованию слабого электролита — основания NH_4OH , а в растворе накапливаются ионы водорода H^+ :

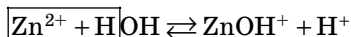


— полное ионно-молекулярное уравнение.

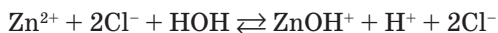


— молекулярное уравнение. Гидролиз соли по катиону смещает равновесие диссоциации воды, и реакция раствора такой соли становится кислой.

Если в состав соли входит катион многозарядного металла, как, например, ZnCl_2 , то вместо слабого основания в результате гидролиза по катиону Zn^{2+} образуется малодиссоциированный ион ZnOH^+ , а реакция среды также является кислой:



— сокращенное ионно-молекулярное уравнение;



— полное ионно-молекулярное уравнение;



— молекулярное уравнение.

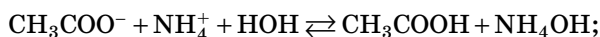
Если соль образована слабым основанием и сильной кислотой, гидролиз соли ведет к образованию слабого основания (или основной соли); реакция раствора такой соли является кислой.

3. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и др.).

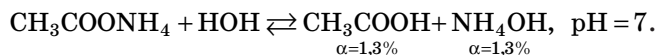
Если соль образована слабым основанием и слабой кислотой, то параллельно протекают два процесса: гидролиз по катиону и гидролиз по аниону, а в результате гидролиза образуются два слабых электролита. Реакция раствора соли зависит от сравнительной силы слабых электролитов, которые образуются в результате гидролиза, и может быть слабощелочной, слабокислой или нейтральной. Практически сравнительную силу слабых электролитов определяют из соотношения степеней (или констант) диссоциации этих электролитов.

Например, в случае гидролиза соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ реакция среды нейтральная, так как образующиеся при гидролизе CH_3COOH и NH_4OH — слабые электролиты примерно одинаковой силы.

Ионно-молекулярное уравнение:



молекулярное уравнение гидролиза соли:



Если соль образована слабым основанием и слабой кислотой, гидролиз соли ведет к образованию слабого основания (или основной соли) и слабой кислоты (или кислой соли); реакция раствора может быть слабощелочной, слабокислой или нейтральной.

Гидролиз некоторых солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, может идти до конца, если продукты гидролиза покидают сферу реакции в виде осадка или газа, например:



В этом случае в уравнении реакции гидролиза знак обратимости заменяют на знак « \rightarrow », что говорит о практически необратимой реакции. Такие соли невозможно получать в растворах при помощи реакций обмена; в таблице растворимости солей (см. Приложение 3) указано, что эти соли не существуют в водных растворах. Разные случаи гидролиза показаны в таблице 7.1. Количественно гидролиз солей характеризуют степенью гидролиза.

Разные случаи гидролиза солей

Природа соли		Продукты реакции гидролиза	Реакция среды (pH)
основание	кислота		
Сильное	Сильная	Гидролиз практически не идет	Нейтральная (pH = 7)
	Слабая	Сильное основание + кислая соль (или слабая одноосновная кислота)	Щелочная (pH > 7)
Слабое	Сильная	Сильная кислота + основная соль (или слабое основание NH_4OH)	Кислая (pH < 7)
	Слабая	Основная соль (или слабое основание NH_4OH) + слабая кислота	Зависит от сравнительной силы кислоты и основания
Слабое, много валентных металлов	Слабая летучая	Гидролиз идет до конца: слабое основание + слабая летучая кислота	Продукты уходят из сферы реакции

Степень гидролиза соли (h) показывает, какая часть электролита подвергается гидролизу. Степень гидролиза равна отношению числа гидролизированных молекул электролита к общему числу растворенных молекул электролита. Степень гидролиза часто выражают в процентах. Обычно гидролизованная часть соли мала и степень гидролиза h принимает небольшие значения. Однако для солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, значения h велики. Например:

$$\begin{aligned}
 h(\text{CH}_3\text{COONa}) &= 0,01\%; & h(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= 4,0\%; \\
 h(\text{NH}_4\text{Cl}) &= 0,01\%; & h((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) &= 77\%; \\
 h(\text{KCN}) &= 3,7\%; & h((\text{NH}_4)_2\text{S}) &= 99\%.
 \end{aligned}$$

Степень гидролиза обычно определяют при температуре 25°C и концентрации раствора $c = 0,1$ моль/л. При повышении температуры гидролиз соли усиливается, при понижении — ослабляется.

Степень гидролиза соли тем больше, чем меньше ее содержание в растворе.

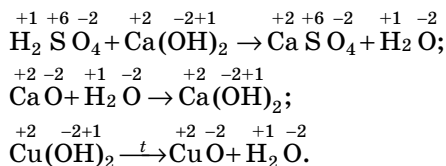
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое гидролиз солей?
2. Как гидролиз зависит от состава соли? Назовите все случаи гидролиза.
3. Какие соли подвергаются гидролизу и почему? Дайте примеры солей, которые не гидролизуются в водных растворах.
4. Какие из следующих солей будут гидролизаться в водных растворах и почему: K_2SO_3 , AlCl_3 , NH_4NO_3 , MnCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$? Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.
5. Что такое степень гидролиза?
6. Как можно усилить или ослабить гидролиз соли?

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

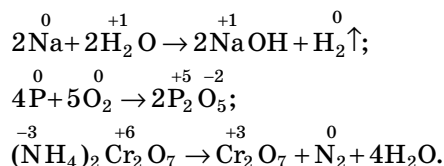
8.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Химические реакции можно разделить на два типа. К первому типу относят реакции, которые идут без изменения степени окисления атомов реагирующих веществ. Это реакции обмена и некоторые реакции соединения и разложения. Например:



Как видно, степень окисления каждого из атомов до и после реакции остается без изменения.

Ко второму типу относятся реакции, которые идут с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ. Это реакции замещения, некоторые реакции соединения и разложения и др. Например:



Такие реакции называются окислительно-восстановительными (ОВР).

Окислительно-восстановительные реакции — это химические процессы, в результате которых изменяется степень окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Окислительно-восстановительные реакции — это единый процесс, состоящий из двух разных реакций: реакции окисления и реакции восстановления, которые идут одновременно.

Окисление — это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом.

Восстановление — это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.

Окислителем называется вещество, атомы, молекулы или ионы которого присоединяют электроны:

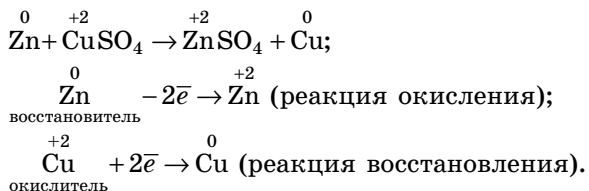
Окислитель + $n\bar{e} \rightarrow$ процесс восстановления.

Окислитель восстанавливается в процессе восстановления, и степень окисления атомов понижается.

Восстановителем называется вещество, атомы, молекулы или ионы которого отдают электроны:

восстановитель – $n\bar{e} \rightarrow$ процесс окисления.

Восстановитель окисляется в процессе окисления, и степень окисления атомов повышается, например:



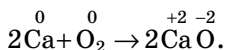
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие химические реакции называются окислительно-восстановительными? Приведите примеры.
2. Какие из приведенных ниже реакций являются окислительно-восстановительными:
а) $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$;
б) $2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{Br}_2$;
в) $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{KNO}_3$;
г) $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$?
3. Что такое окисление, восстановление, окислитель, восстановитель? Приведите примеры.
4. Какой элемент и в каком веществе является: а) восстановителем; б) окислителем в следующих реакциях:
1) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$;
2) $2\text{KMnO}_4 + 3\text{K}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 3\text{S} + 8\text{KOH}$;
3) $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$?

8.2. ТИПЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

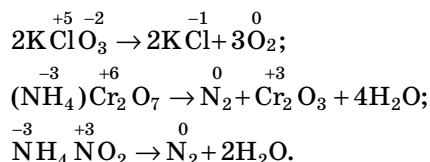
Различают три типа окислительно-восстановительных реакций (ОВР): межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования.

1. *Межмолекулярные ОВР* — реакции, которые идут с изменением степени окисления атомов в молекулах разных веществ:

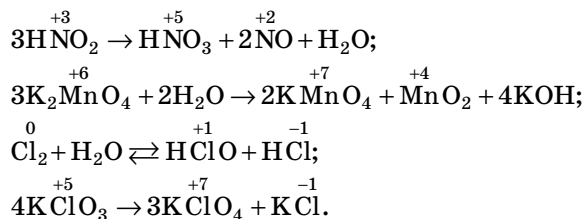


Такого типа ОВР встречаются чаще всего.

2. *Внутримолекулярные ОВР* — реакции, которые идут с изменением степени окисления разных атомов в одной молекуле. При этом атом с более высокой степенью окисления является окислителем и окисляет атом другого элемента с меньшей степенью окисления. Например:



3. *Реакции диспропорционирования* (самоокисления-самовосстановления) — реакции, которые идут с изменением степени окисления одинаковых атомов в молекуле одного и того же вещества. Эти реакции возможны для веществ, которые содержат атомы с промежуточной степенью окисления. Например:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Чем различаются между собой ОВР: межмолекулярные, внутримолекулярные и диспропорционирования?
2. Какие из следующих реакций являются: а) межмолекулярными; б) внутримолекулярными; в) реакциями диспропорционирования:
 - 1) $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 - 2) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$;
 - 3) $2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2\uparrow$;
 - 4) $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \rightarrow 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
 - 5) $12\text{HCl} + 2\text{CrO}_3 \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 2\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$?

8.3. ВАЖНЕЙШИЕ ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Окислителями и восстановителями могут быть как простые, так и сложные вещества.

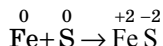
Простые вещества могут присоединять или отдавать электроны в зависимости от строения их атомов, что определяется положением элемента в периодической системе.

В периодах слева направо возрастает значение относительной электроотрицательности (ОЭО) элемента, следовательно, усиливается окислительная способность атомов элементов, и наоборот — уменьшается их восстановительная способность. В этом направлении с увеличением заряда ядра атома возрастает число электронов на внешнем энергетическом уровне и атом все труднее отдает электроны, но легче принимает их.

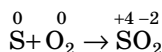
В главных подгруппах сверху вниз убывает значение ОЭО элементов, следовательно, усиливается восстановительная способность атомов, и наоборот — уменьшается их окислительная способность, так как с увеличением заряда ядра атома увеличиваются атомные радиусы элементов.

Металлы в виде простых веществ в химических реакциях являются всегда восстановителями, так как они на внешнем энергетическом уровне имеют обычно 1–3 электрона и легко их отдают. Наиболее активными восстановителями являются металлы главных подгрупп I и II групп.

Неметаллы в виде простых веществ (кроме фтора F_2) являются или окислителями, или восстановителями, так как они могут отдавать или принимать электроны. Например, в реакции



сера — окислитель: $S + 2e \rightarrow S$, а в реакции

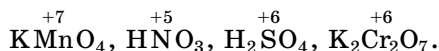


сера — восстановитель: $\overset{0}{S} - 4e^- \rightarrow \overset{+4}{S}$.

Неметаллы главных подгрупп VI и VII групп проявляют в большей степени окислительные свойства. Неметалл фтор F_2 является самым сильным окислителем и проявляет только окислительные свойства.

Сложные вещества также могут быть как окислителями, так и восстановителями.

Вещества, в состав которых входят атомы элементов (как металлов, так и неметаллов) в высших степенях окисления проявляют только окислительные свойства, например:

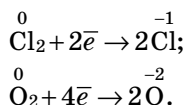


Вещества, в состав которых входят атомы неметаллов в низших степенях окисления, проявляют только восстановительные свойства. Например: $\overset{-1}{HCl}$, $\overset{-1}{HBr}$, $\overset{-2}{H_2S}$, $\overset{-3}{NH_3}$, $\overset{-3}{PH_3}$.

Вещества, в состав которых входят атомы элементов (как металлов, так и неметаллов) в промежуточных степенях окисления, проявляют восстановительные и окислительные свойства. Например: $\overset{+4}{H_2S^{2-}}$ — только восстановитель, $\overset{+4}{H_2SO_3}$ — и окислитель, и восстановитель, $\overset{+6}{H_2SO_4}$ — только окислитель.

Важнейшие окислители

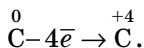
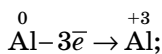
1. Простые вещества — неметаллы, которые содержат атомы элементов с большими значениями ОЭО. Это галогены F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , а также озон O_3 , кислород O_2 и другие неметаллы:



2. Сложные вещества, которые содержат атомы элементов в высших степенях окисления: азотная кислота $\overset{+5}{HNO_3}$, концентрированная серная кислота $\overset{+6}{H_2SO_4}$ (конц.), перманганат калия $\overset{+7}{KMnO_4}$, дихромат калия $\overset{+6}{K_2Cr_2O_7}$.

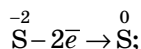
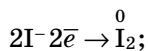
Важнейшие восстановители

1. Простые вещества — металлы и некоторые неметаллы — Zn, Al, H₂, C (уголь) и др.:

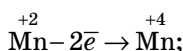
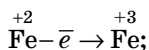


2. Сложные вещества, которые содержат:

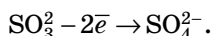
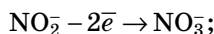
а) анионы неметаллов в бескислородных кислотах и их солях — Br⁻, I⁻, S²⁻:



б) катионы металлов в низшей степени окисления — Fe⁺², Mn⁺², Cr⁺²:



в) анионы кислородсодержащих кислот, в которых элемент имеет промежуточную степень окисления — NO₂⁻, SO₃²⁻:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите вещества — важнейшие окислители.
2. Назовите вещества — важнейшие восстановители.
3. В каких из приведенных ниже веществ селен может быть: а) только восстановителем; б) только окислителем: SeO₂, H₂SeO₄, H₂SeO₃, H₂Se, Se, K₂SeO₄?

8.4. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

При составлении уравнений ОВР нужно учесть, что: *число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.*

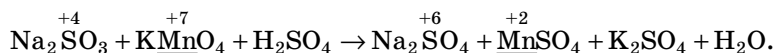
При написании уравнений ОВР используют два метода расстановки коэффициентов: метод электронного баланса и метод полуреакций.

Метод электронного баланса (окислительных чисел) рассмотрим на примере реакции

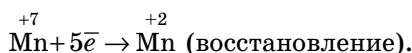
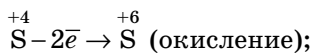
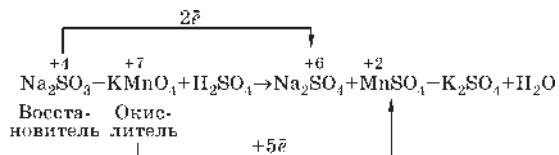


Для расстановки коэффициентов выполняем следующие действия.

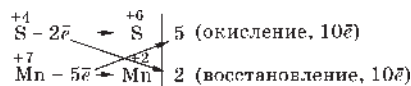
1. Определяем элементы, атомы которых изменяют степень окисления:



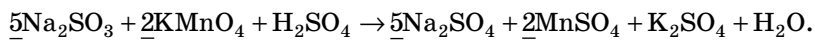
2. Находим окислитель и восстановитель в данной ОВР и пишем отдельно электронные уравнения процессов окисления и восстановления:



3. Уравниваем число электронов в процессе окисления и восстановления (электронный баланс):



4. Коэффициенты 5 и 2 из электронных уравнений переносим в молекулярное уравнение ОВР:

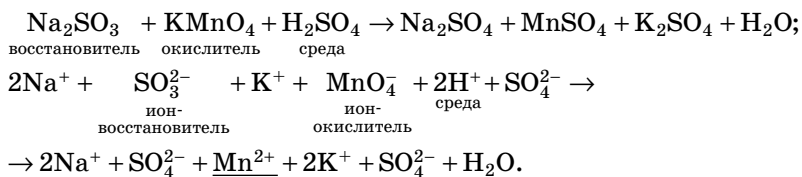


5. Уравниваем число атомов каждого элемента в ОВР обычным образом:



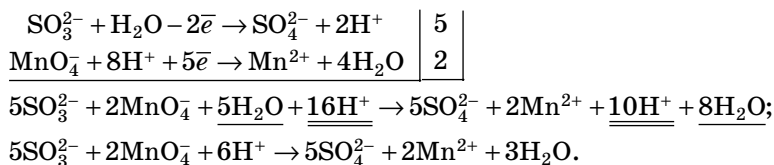
Метод полуреакций (ионно-молекулярный метод) основан на составлении уравнений процессов окисления и восстановления с помощью ионов и молекул, реально существующих в растворе. Сильные электролиты пишут в виде ионов, а слабые электролиты, газы и малорастворимые вещества — в виде молекул. Степень окисления атомов не используют, а учитывают заряды реальных ионов и характер среды, в которой идет процесс окисления или восстановления. Алгебраическую сумму зарядов в левой и правой частях полуреакций (процессов окисления и восстановления) уравнивают с помощью определенного числа электронов, которые участвуют в процессе. После записи полуреакций окисления и восстановления уравнивают число электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем с помощью дополнительных коэффициентов (как в методе электронного баланса). С учетом этих коэффициентов записывают сокращенное ионно-молекулярное уравнение, а затем и молекулярное уравнение ОВР.

Используем метод полуреакций для следующей реакции:



Теперь уравниваем число электронов в полуреакциях окисления и восстановления и получаем сокращенное ионно-молекулярное уравнение ОВР:

Полуреакция восстановления	$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Чтобы связать 4 моль кислорода, нужно 8 моль водорода (процесс идет в кислой среде)
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Уравниваем алгебраическую сумму зарядов слева и справа
Полуреакция окисления	$\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	Процесс идет в водном растворе
$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	Уравниваем алгебраическую сумму зарядов слева и справа



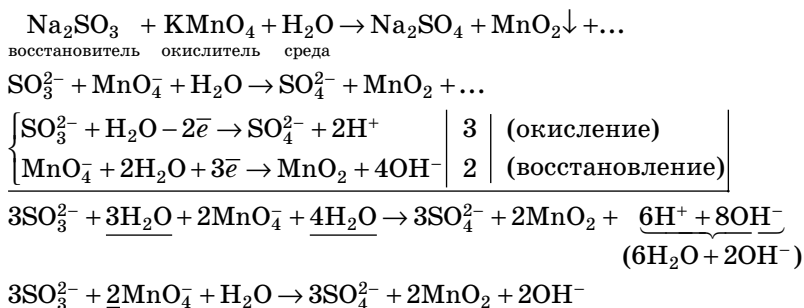
Записываем молекулярное уравнение ОВР:



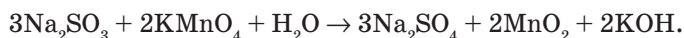
Метод полуреакций как метод составления уравнений ОВР показывает роль среды в ходе ОВР, а также помогает найти все продукты данной реакции.

Методом полуреакций составим уравнения реакций взаимодействия сульфита натрия Na_2SO_3 с перманганатом калия KMnO_4 в нейтральной и щелочной среде.

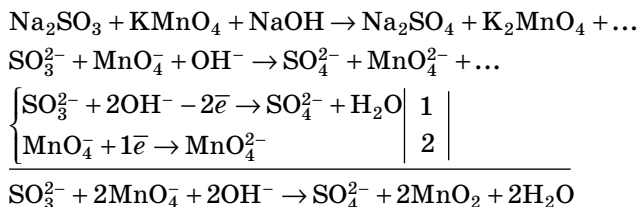
В нейтральной среде:



или



В щелочной среде:



или



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

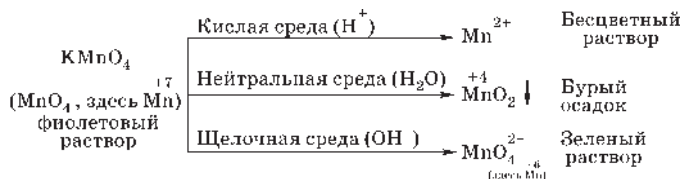
1. Какие методы расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР вы знаете?
2. Что общего имеют известные вам два метода расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР? В чем их различия?
3. Составьте полные уравнения реакций, идущих по следующим схемам:
 - а) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
 - б) $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$;
 - в) $\text{NaCrO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \dots$;
 - г) $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$;
 - д) $\text{KMnO}_4 + \text{HBr} \rightarrow \text{KBr} + \text{MnBr}_2 + \text{Br}_2 + \dots$;
 - е) $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{I}_2 + \text{KCl} + \dots$;
 - ж) $\text{S} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \dots$;
 - з) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{S} + \text{NO} + \dots$

8.5. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОТЕКАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

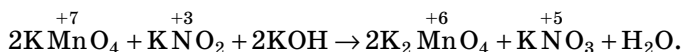
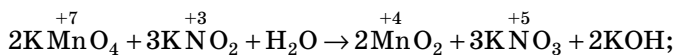
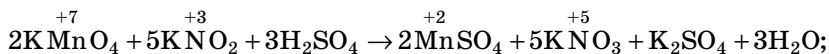
Окислительно-восстановительные реакции — это сложные реакции. На протекание таких реакций влияет ряд факторов: характер среды (кислая, нейтральная, щелочная), природа реагирующих веществ, концентрации реагирующих веществ и температура реакции.

Влияние среды

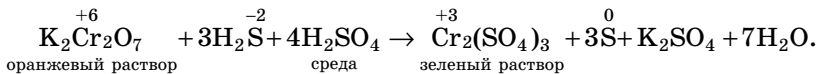
В зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами. Характер среды влияет на изменение степени окисления атомов. Мы могли это видеть в параграфе 8.4, когда подробно рассматривали ОВР сульфита натрия Na_2SO_3 с перманганатом калия KMnO_4 . В зависимости от характера среды KMnO_4 дает разные продукты восстановления. Из приведенной ниже схемы видно, что перманганат калия KMnO_4 (Mn^{+7}) проявляет в наибольшей степени окислительные свойства в кислой среде, восстанавливаясь до Mn^{2+} ; в щелочной среде его окислительные свойства выражены в наименьшей степени и он восстанавливается до Mn^{+6} :



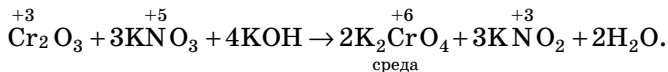
Например:



Дихромат калия $\text{K}_2\overset{+6}{\text{Cr}_2}\text{O}_7$ и хромат калия $\text{K}_2\overset{+6}{\text{Cr}_2}\text{O}_4$ в кислой среде восстанавливаются до Cr^{+3} :



В щелочной среде $\overset{+3}{\text{Cr}}$ окисляется до $\overset{+6}{\text{Cr}}$:



Влияние природы реагирующих веществ и их концентрации

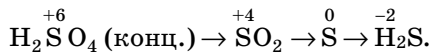
Серная (концентрированная) и азотная кислоты — очень сильные окислители, причем окислителями являются их кислотные остатки — ионы SO_4^{2-} и NO_3^- .

Продукты восстановления этих кислот зависят от концентрации кислоты, от температуры, при которой протекает реакция, и от активности металла, с которым реагирует кислота.

Рассмотрим окислительные свойства концентрированной серной кислоты H_2SO_4 .

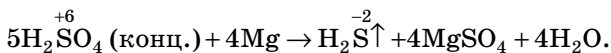
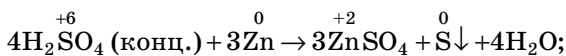
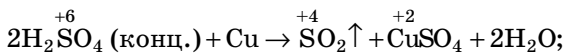
Концентрированная серная кислота H_2SO_4 при нагревании реагирует даже с теми металлами, которые стоят в ряду напряжений после водорода, например с медью Cu . При реакции концентрированной серной кислоты с металлами водород не выделяется. При этом в зависимости от активности металла образуется оксид серы (IV) SO_2 , элементарная сера S или выделяется сероводород H_2S .

Чем выше активность металла, тем более глубоко идет процесс восстановления серной кислоты. Продукты восстановления кислоты можно представить следующей схемой:

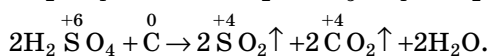
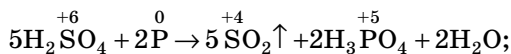


Активность восстановителя увеличивается →

Например:

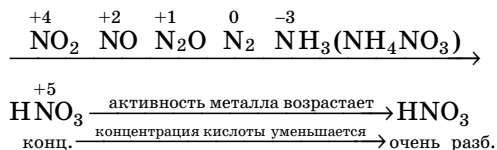


Концентрированная серная кислота H_2SO_4 при нагревании реагирует со многими неметаллами, при этом она восстанавливается до сернистого ангидрида SO_2 , а неметалл окисляется до соответствующей кислоты (или ее ангидрида):



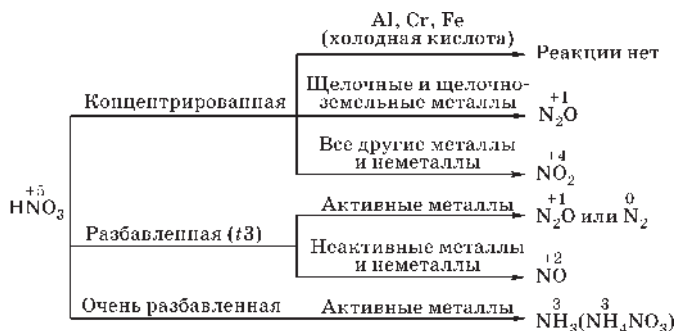
Азотная кислота обладает окислительной способностью при любой концентрации. Она реагирует почти со всеми металлами (кроме Au, Pt, Ta и некоторых других), при этом водород не выделяется.

Характер продуктов восстановления HNO_3 зависит от активности восстановителя и концентрации кислоты. С возрастанием активности восстановителя и уменьшением концентрации кислоты степень окисления азота в продукте восстановления HNO_3 уменьшается:

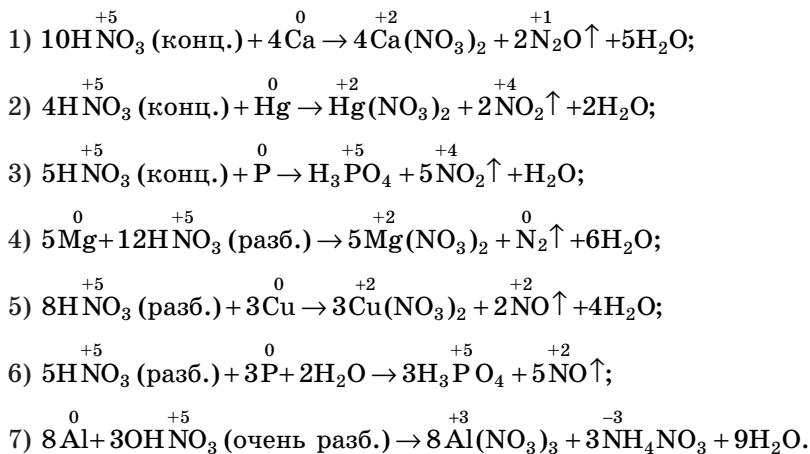


Азотная кислота реагирует также с неметаллами. При этом HNO_3 (конц.) восстанавливается до NO_2 , а разбавленная — до NO .

Продукты восстановления азотной кислоты HNO_3 можно условно представить следующие схемой:



Например:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите факторы, влияющие на течение ОВР.
2. Какие факторы влияют на продукты ОВР с участием KMnO_4 ? Приведите примеры.
3. Какие факторы влияют на продукты ОВР с участием H_2SO_4 ?
4. Какие факторы влияют на продукты ОВР с участием HNO_3 ?

8.6. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз — это окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита.

При электролизе электрическая энергия превращается в химическую энергию.

Электролиз является основным методом промышленного получения многих веществ: неметаллов F_2 , Cl_2 , H_2 , O_2 , щелочных металлов, Al, NaOH, многих окислителей (перманганатов, перхлоратов).

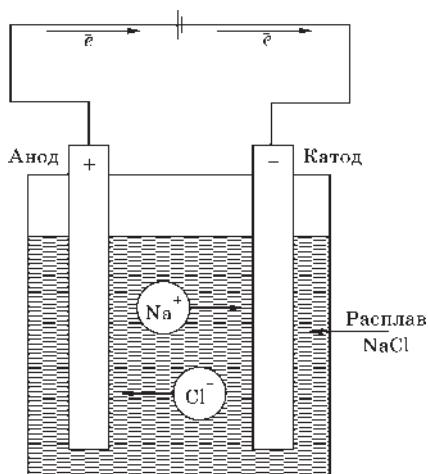


Рис. 8.1

Схема установки для электролиза

В расплаве или растворе электролита катионы (положительные ионы) и анионы (отрицательные ионы) находятся в хаотическом движении. Если в такой расплав или раствор электролита погрузить электроды и пропустить через него постоянный электрический ток, то ионы приобретают направленное движение. Катионы движутся к катоду, а анионы — к аноду. На рисунке 8.1 показана схема установки для электролиза. Остановимся на этой схеме более подробно.

Катод (К⁻) — это отрицательный электрод, на котором идет процесс восстановления катионов электролита. Материалом катода может быть уголь, металл (Me^0). Катод — восстановитель.

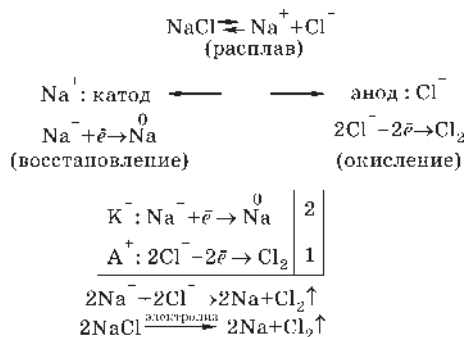
Анод (А⁺) — это положительный электрод, на котором идет процесс окисления анионов электролита. Материалом анода может быть

уголь и металлы (Pt, Au, Cu, Ni и др.). Анод — окислитель.

Под действием постоянного электрического тока катионы, достигнув катода, получают от него электроны и восстанавливаются, а анионы, достигнув анода, отдают ему электроны и окисляются:

- на катоде: $\overset{+n}{\text{Э}} + n\bar{e} \rightarrow \overset{0}{\text{Э}}$ — процесс восстановления;
- на аноде: $\overset{-n}{\text{Э}} - n\bar{e} \rightarrow \overset{0}{\text{Э}}$ — процесс окисления.

Составим схему электролиза расплава NaCl:



При электролизе раствора электролита в процессах на электродах могут принимать участие также молекулы воды.

Характер процессов на электродах зависит от многих факторов.

Характер процесса на катоде зависит от катиона. Чтобы составить схему электролиза раствора электролита, надо вспомнить главные правила для катода:

- если металл находится в ряду напряжений от Li до Al (включительно), то он не выделяется на катоде, происходит восстановление молекул H_2O ;
- чем правее в ряду напряжений металлов находится металл, тем легче идет его восстановление на катоде:

Ряд катионов	
$Li^+, Rb^+, ..., Mg^{2+}, Al^{3+}$	$Mn^{2+}, ..., Pt^+, Au^{3+}$
Окислительные свойства катиона усиливаются	
Восстанавливается вода: $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$ $(2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow)$ Катионы металлов от Li до Al включительно остаются в растворе	Восстанавливаются катионы металлов: $Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me^0$

Характер процесса на аноде зависит от материала анода и от аниона:

- нерастворимые аноды: C (уголь, графит), Pt, Au;
- растворимые аноды: Cu, Ag, Zn, Cd, Ni, Cr и другие металлы.

На нерастворимом аноде характер процесса зависит от аниона. Анионы бескислородных кислот (кроме F^-) легко окисляются на аноде, так как являются хорошими восстановителями. Но если раствор содержит анионы кислородсодержащих кислот, а также фторид-ион F^- , то на аноде идет процесс окисления молекул воды H_2O .

Ряд анионов (окисляются на нерастворимом аноде)

S^{2-}, I^-, Br^-, Cl^-	OH^-	$NO_3^-, SO_4^{2-}, ..., F^-$ (и другие кислородсодержащие анионы)
Восстановительные свойства аниона ослабевают		
Окисляются анионы: $2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2\uparrow$ $S^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow S\downarrow$		Окисляется вода: $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow 4H^+ - O_2\uparrow$ $4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O - O_2\uparrow$ Анионы кислотных остатков в растворе

Составим схемы электролиза растворов $NaCl$, $CuCl_2$ и $MgSO_4$ на нерастворимых электродах.

Схема электролиза раствора $NaCl$:

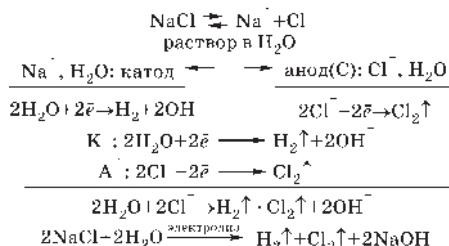
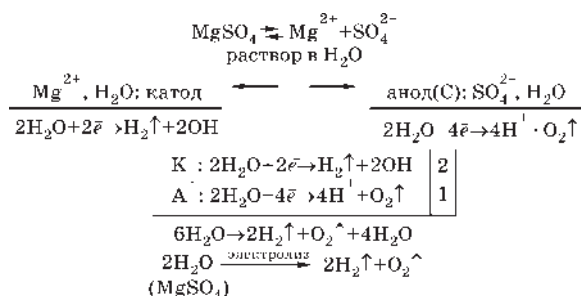


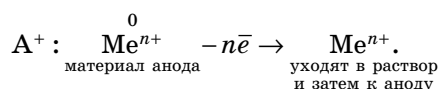
Схема электролиза раствора CuCl_2 :



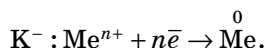
Схема электролиза раствора MgSO_4 :



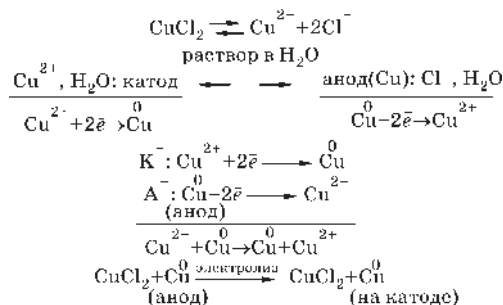
Растворимый анод при электролизе окисляется, и в результате этого он растворяется:



На катоде происходит восстановление этого же металла:



Составим схему электролиза раствора CuCl_2 на медных электродах. В этом случае анод сделан из металла, катионы которого находятся в растворе:



В данном случае в процессе электролиза медь анода растворяется, а затем в виде катиона Cu^{2+} подходит к катоду и снова выделяется на катоде в виде простого вещества. При этом количество ионов металла Cu^{2+} в растворе не изменяется. Масса меди на аноде уменьшается, а на катоде увеличивается. Такой процесс используется в технике для электролитической очистки металла и называется *электролитическим рафинированием металла*.

Количественная характеристика процессов, протекающих на электродах, определяется законами *электролиза (законы Фарадея)*, которые изучаются в курсе физики.

Фарадей Майкл (1791–1867).

Английский физик и химик, член Лондонского королевского общества.

Научные исследования начал в области химии: получил в жидком состоянии многие газы, открыл (1825) бензол, изучил его физические и некоторые химические свойства. Положил начало (1826) исследованиям натурального каучука. Установил *количественные законы электролиза*.

Огромны его заслуги и в области физики. Проводил исследования по электромагнетизму, создал учение об электромагнитном поле. Ввел понятие диэлектрической проницаемости.

Член многих академий наук и научных обществ. Иностранный член Петербургской академии наук (с 1831 г.).

Масса вещества, которая выделяется при электролизе, зависит от количества электричества и эквивалента (эквивалентной массы) этого вещества и не зависит от каких-либо других факторов.

Математически это записывается так:

$$m = \frac{M_{\text{экв}} \cdot q}{F} \quad \text{или} \quad \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F},$$

где m — масса вещества, выделенного на катоде или аноде, г; $M_{\text{экв}}$ — эквивалентная масса вещества ($M_{\text{экв}} = M/n$, г/моль; M — молярная масса вещества, г/моль; n — число электронов, которые участвуют в процессе окисления или восстановления одной структурной единицы (иона, молекулы); q — количество электричества ($q = I \cdot t$), Кл; I — сила тока, А; t — время, с; F — число Фарадея ($F = 96\,500$ Кл/моль).

Таким образом, масса вещества, выделившегося при электролизе, пропорциональна силе тока, времени электролиза и зависит от природы вещества.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие процессы называют электролизом?
2. Что такое катод и анод?
3. От чего зависит характер процессов на катоде?
4. От чего зависит характер процессов на аноде?
5. В водном растворе находятся нитраты меди (II), свинца (II) и серебра. В какой последовательности будут восстанавливаться эти металлы при электролизе раствора?
6. Почему при электролизе водных растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и KOH на электродах выделяются одни и те же вещества? Напишите схемы процессов, идущих на электродах.

8.7. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В кристаллической решетке металла (Me) существует динамическое равновесие:



(см. главу 9). Если погрузить металл в водный раствор электролита, то под действием полярных молекул воды часть ионов металла отрывается от его поверхности и в гидратированном состоянии размещается около нее. В то же время на поверхности металла остается некоторое количество избыточных электронов. В результате у поверхности металла образуется *двойной электрический слой* (рис. 8.2), который обозначается как $\text{Me}^{\bar{e}}|\text{Me}^{n+}$.

Разность потенциалов, которая имеется между поверхностью металла и раствором, называется электродным потенциалом (E) металла.

Характер двойного электрического слоя и величина электродного потенциала зависят от активности металла и от концентрации ионов металла в растворе. Ионы активных металлов легче переходят в раствор, чем ионы неактивных металлов, поэтому поверхность активного металла в растворе имеет более отрицательный заряд. Например, $E(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) < E(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})$. Поверхность неактивных металлов (Cu, Hg, Ag) может иметь положительный заряд вследствие перехода катионов металла из раствора соли на поверхность металла.



Рис. 8.2

Образование двойного электрического слоя на поверхности раздела металл/раствор

Раствор, в котором протекает ОВР, не является источником электрического тока, хотя при этом и происходит переход электронов от восстановителя к окислителю. Если же процессы окисления и восстановления пространственно разделить, а переход электронов осуществлять по внешней цепи, то можно получить источник электрического тока. Такой источник тока будет работать до тех пор, пока будут идти процессы окисления и восстановления.

Система, в которой за счет окислительно-восстановительной реакции возникает электрический ток, называется гальваническим элементом.

Любая ОВР может служить источником электрического тока, если она протекает в гальваническом элементе.

Гальванический элемент (рис. 8.3) состоит из двух полуэлементов, представляющих собой металлические пластинки, погруженные в раствор соли того же металла. Металлические пластинки являются электродами. Электроды соединены проводником (внешняя цепь), а растворы — электролитическим ключом

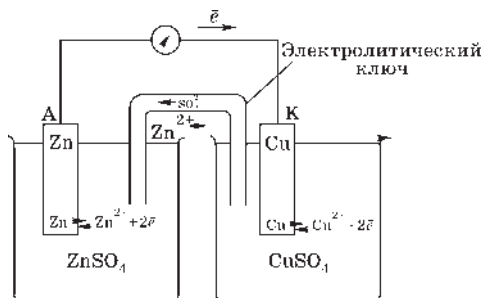


Рис. 8.3

Схема гальванического элемента

(внутренняя цепь). В качестве электролитического ключа используют раствор какой-нибудь соли (солевой мостик), например KCl.

Металлами могут быть, например, медь и цинк.

Медно-цинковый гальванический элемент называют элементом Даниэля — Якоби. Это был один из первых источников электрического тока, которые появились в начале XIX в.

Якоби Борис Семенович (1801–1874).

Немецкий физик-изобретатель, с 1835 г. живший и работавший в России. Прославился открытием *гальванопластики*, положившей начало целому направлению прикладной электрохимии. Построил первый электродвигатель, телеграфный аппарат, печатающий буквы.

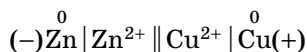
Б. С. Якоби был удостоен Демидовской премии, награжден Большой золотой медалью на Всемирной выставке в Париже, где представлял Россию в международной комиссии для выработки общих единиц мер, весов и монет, отстаивая преимущества метрической системы.

Даниель Габриель Фарингейт (1790–1845).

Английский физик и химик, известный как изобретатель *гигрометра* (гигрометра Даниеля), *пирометра*, за изобретение которого награжден Королевским обществом медалью Румфорда, а также *гальванического элемента*, носящего его имя.

В 1831 г. он был назначен профессором химии во вновь открытом Королевском колледже и посвятил себя главным образом изучению вопросов физики, не переставая в то же время принимать деятельное участие в различных технико-химических промышленных предприятиях. К этому времени относится изобретение пирометра (1832), награжденное Королевским обществом медалью Румфорда, и известного гальванического элемента, за который изобретатель был награжден медалью Копли.

Схема медно-цинкового элемента записывается так:



Здесь двойной электрический слой, которому соответствует электродный потенциал, обозначен одной чертой; двойная черта обозначает электролитический ключ. На одном электроде протекает процесс окисления ($\text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$), на другом — процесс восстановления ($\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \overset{0}{\text{Cu}}$). Электрод, на котором идет процесс окисления, называется *анодом*. В гальваническом элементе анод заряжен отрицательно. Электрод, на котором идет процесс восстановления, называется *катодом*. В гальваническом элементе катод заряжен положительно. Более активный металл является анодом, а менее активный — катодом.

В цепи возникает электрический ток. По внутренней цепи в противоположных направлениях движутся катионы и анионы электролита. По проводнику внешней цепи от анода к катоду движутся электроны. Важной характеристикой гальванического элемента является его электродвижущая сила (ЭДС) E , которая равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}},$$

где $E_{\text{к}}$ — электродный потенциал катода; $E_{\text{а}}$ — электродный потенциал анода.

1. Почему на границе металл/раствор образуется двойной электрический слой? Какова структура двойного электрического слоя?
2. Как можно составить гальванический элемент?
3. Что является источником электрического тока в гальваническом элементе?
4. Гальванический элемент составлен из металлов Pb и Mg в растворах $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и MgCl_2 . Напишите схему гальванического элемента.
5. Чем определяется величина ЭДС гальванического элемента?

8.8. СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Для многих практических целей необходимо знать величину электродного потенциала, который возникает на границе металл/раствор соли этого металла. Не существует метода прямого измерения электродного потенциала, поэтому определяют его относительное значение. Для этого измеряют ЭДС гальванического элемента, составленного из электрода исследуемого металла и так называемого стандартного электрода.

В качестве стандартного электрода используют *водородный электрод* ($\text{H}^+ | 1/2\text{H}_2(\text{Pt})$), который представляет собой пластинку из платины (Pt), поверхность которой специально обработана и насыщена газообразным водородом. Такая пластинка помещается в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода 1 моль/л. Измерение производится при стандартных условиях ($P = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $T = 298$ К), при которых водородный электрод считается стандартным водородным электродом. Электродный потенциал его принят равным нулю.

$$\left(E^0 | \text{H}^+ | 1/2\text{H}_2\right) = 0.$$

ЭДС гальванического элемента $\text{Me}^0 | \text{Me}^{n+} || \text{H}^+ | 1/2\text{H}_2$, представляющая собой разность электродных потенциалов $E(\text{Me}^0 | \text{Me}^{n+})$ и $E(\text{H}^+ | 1/2\text{H}_2)$, равна величине стандартного электродного потенциала исследуемого металла, который обозначают E° .

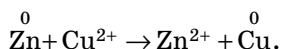
Величина стандартного электродного потенциала E° характеризует восстановительные свойства металла. Чем меньше E° , тем сильнее восстановительные свойства данного металла. Для активных металлов $E^\circ < 0$, для неактивных $E^\circ > 0$.

Ряд металлов, расположенных в порядке возрастания значений E° , называется *электрохимическим рядом напряжений металлов* (см. Приложение 4). Мы уже встречались с рядом напряжений, когда изучали реакции металлов с кислотами и солями. Ряд напряжений можно использовать для предсказания последовательности восстановления ионов металлов в процессе электролиза (см. п. 8.6), а также чтобы определить, возможна ли ОВР, например реакция замещения в водной среде.

Чтобы определить, возможна ли реакция замещения, нужно рассчитать ЭДС реакции, которая равна разности стандартных электродных потенциалов для окислителя и восстановителя:

$$\Delta E^\circ_{(\text{ОВР})} = E^\circ_{(\text{окислителя})} - E^\circ_{(\text{восстановителя})}.$$

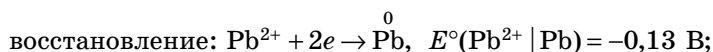
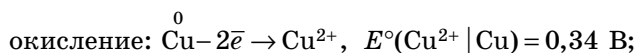
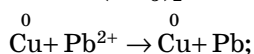
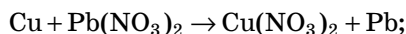
При $\Delta E^\circ_{\text{ОВР}} > 0$ данная ОВР может протекать самопроизвольно (реакция идет). Так, в медно-цинковом элементе идет реакция



Эта реакция возможна, так как

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}.$$

Рассчитаем, возможна ли следующая ОВР:



$$\Delta E^\circ = -0,13 - 0,34 = -0,47 \text{ В}.$$

Реакция не идет, так как $\Delta E^\circ < 0$.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как измеряют электродные потенциалы?
2. Что такое стандартный электродный потенциал? В каких условиях его измеряют?
3. Что характеризует величина стандартного электродного потенциала?
4. Чем отличаются величины стандартных электродных потенциалов активных и неактивных металлов?
5. Рассчитайте с помощью стандартных электродных потенциалов (см. Приложение 5), возможна ли реакция меди с соляной кислотой.

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ. СПЛАВЫ

9.1. ПОЛОЖЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Из 119 известных в настоящее время химических элементов более 80 являются металлами. Большинство металлов имеют в атоме один, два или три электрона на внешнем энергетическом уровне, они легко отдают эти электроны и образуют положительно заряженные ионы (катионы). Металлы — это все *s*-элементы, кроме водорода ${}_1\text{H}$ и гелия ${}_2\text{He}$, а также все *d*- и *f*-элементы. Металлы есть и среди *p*-элементов.

Если в периодической системе элементов провести диагональ от бора ${}_5\text{B}$ к астату ${}_{85}\text{At}$, то в правой верхней части периодической системы будут находиться неметаллы (кроме элементов побочных подгрупп), а в левой нижней — металлы. Не следует проводить резкую границу между металлами и неметаллами, так как некоторые элементы могут иметь свойства металлов и неметаллов.

Радиусы атомов металлов больше радиусов атомов неметаллов в пределах одного периода. В подгруппах радиусы атомов возрастают с увеличением заряда ядра атома.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Охарактеризуйте положение металлов в периодической системе.
2. Укажите металлы среди *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов.

9.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Физические свойства металлов можно объяснить электронным строением их атомов и типом кристаллической решетки. В твердом состоянии они образуют металлическую решетку (см. п. 5.6).

Для металлов характерны следующие физические свойства: металлический блеск, пластичность, высокая тепло- и электропроводность, увеличение электрического сопротивления при нагревании.

Все металлы, кроме ртути Hg , при обычной температуре являются твердыми веществами белого, серого или желтого (Cu , Au) цвета. Самый твердый металл — хром Cr , он режет стекло. Самые мягкие металлы — калий K , рубидий Rb и цезий Cs , их можно резать ножом.

Металлы имеют металлический блеск. Это связано с хорошей способностью поверхности металла отражать свет. Очень хорошо отражают свет индий In и серебро Ag, поэтому их используют при производстве зеркал и рефлекторов.

Для металлов характерна высокая пластичность. *Пластичность* — это способность тела легко изменять форму под действием внешних сил без разрушения. Наиболее пластичный металл — золото. Из него можно получать очень тонкую фольгу (0,003 мм) и тонкие нити. Пластичность уменьшается в ряду: Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe.

Высокая пластичность металлов объясняется особенностями структуры металлической решетки. Внешнее воздействие на кристалл металла вызывает смещение слоев атомов кристаллической решетки, но вследствие большой свободы электронов и перемещения их по всему кристаллу не происходит разрыва связей между атомами.

По плотности металлы делят на две группы: легкие металлы (плотность менее 5 г/см³): Li, Na, Mg, Al и др.; тяжелые металлы (плотность более 5 г/см³): Zn, Fe, Cu, Hg, Ag и др.

Плотность зависит от атомной массы металла и радиуса его атома. Самый легкий металл — литий Li (плотность — 0,53 г/см³), самый тяжелый — осмий Os (плотность — 22,6 г/см³).

Металлы имеют различные температуры плавления. Самую низкую температуру плавления имеет ртуть Hg (–39°C), ртуть — самый легкоплавкий металл. Самую высокую температуру плавления имеет вольфрам W (3410°C); вольфрам — самый тугоплавкий металл, поэтому его используют для изготовления нитей накаливания электроламп. Металлы, температура плавления которых выше 1000°C, называют тугоплавкими, а металлы, температура плавления которых ниже 1000°C, — легкоплавкими.

Большое различие в температурах плавления металлов можно объяснить различием прочности химической связи в металлах.

Все металлы имеют высокую электропроводность и теплопроводность (хорошо проводят электрический ток и тепло). Наибольшую электропроводность и теплопроводность имеют следующие металлы: Ag, Cu, Au, Al, W, Fe. В этом ряду электро- и теплопроводность металлов уменьшается.

Высокие электропроводность и теплопроводность объясняются состоянием «свободных» электронов в кристаллической решетке металла. При нагревании электропроводность металлов уменьшается (возрастает электрическое сопротивление), так как усиливаются колебательные движения атомов и ионов в узлах решетки и это затрудняет движение электронов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какой тип кристаллической решетки характеризует структуру металлов?
2. Назовите общие физические свойства металлов.
3. Приведите примеры легких металлов.
4. Назовите самый легкоплавкий металл и самый тугоплавкий металл.
5. Назовите металлы, которые имеют наибольшую электропроводность и теплопроводность.
6. Какая особенность структуры металлов объясняет хорошую электропроводность и теплопроводность всех металлов?

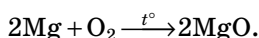
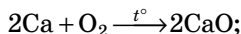
9.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства металлов связаны со способностью их атомов легко отдавать валентные электроны и превращаться в положительно заряженные ионы.

Все металлы в свободном состоянии — восстановители. Чем легче атомы металла отдают свои валентные электроны при химических реакциях, тем активнее металл.

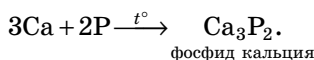
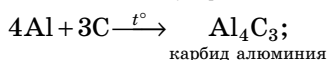
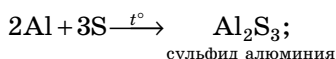
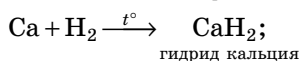
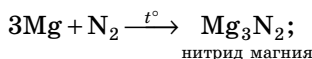
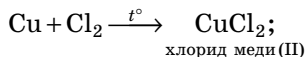
Металлы как восстановители вступают в реакции с различными окислителями — как с простыми веществами (неметаллами), так и со сложными (водой, кислотами, солями менее активных металлов и т. д.) (табл. 9.1).

1. *Взаимодействие металлов с неметаллами* (O_2 , Cl_2 , S , N_2 и др., окислитель — атом неметалла):



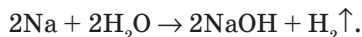
С кислородом взаимодействуют все металлы, кроме Ag, Au и Pt.

При взаимодействии с галогенами, азотом, водородом, серой, углеродом, фосфором металлы образуют соответственно галогениды, нитриды, гидриды, сульфиды, карбиды, фосфиды:

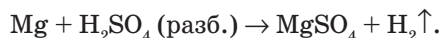
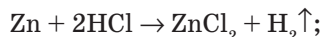


2. *Взаимодействие металлов с водой и растворами кислот* HCl , H_2SO_4 и др. (кроме HNO_3) (окислитель — катион H^+).

Щелочные и щелочноземельные металлы замещают водород в воде при обычной температуре:



Металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода, замещают атомы водорода в кислотах, в которых окислителем является катион H^+ :

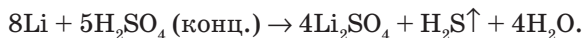
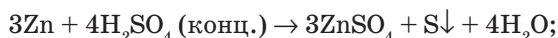
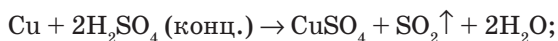


3. *Взаимодействие металлов с кислотами, в которых окислителем является ион кислотного остатка.*

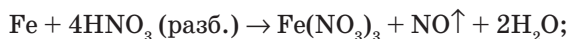
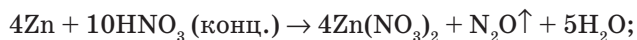
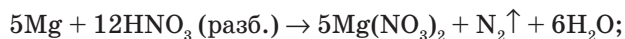
Металлы взаимодействуют с концентрированной серной кислотой H_2SO_4 (конц.) (окислитель SO_4^{2-}) (см. п. 8.5). Чем активнее металл, тем сильнее он восстанавливает ион SO_4^{2-} :

Химические свойства металлов

Химические реакции металлов	Ряд напряжений металлов					
	Li, K, Ba, Ca, Na	Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Ni	Sn, Pb	H	Cu, Hg	Ag, Pt, Au
С кислородом: $\text{Me} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{O}_n$	Окисляются при обычных условиях	Покрываются защитной пленкой			Окисляются при нагревании	Не окисляются даже при нагревании
С водой: $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_n + \text{H}_2 \uparrow$	Реагируют при обычных условиях	Реагируют с парами воды при нагревании	Не реагируют даже при нагревании		Не реагируют даже при нагревании	
С кислотой: $\text{Me} + \text{H}_m\text{A} \rightarrow \text{Me}_m\text{A}_n + \text{H}_2 \uparrow$	Реагируют с разбавленными кислотами и дают соль и водород (кроме HNO_3)		Реагируют в начальный момент, а затем реакция прекращается		Не реагируют с разбавленными кислотами	
С солями: $\text{Me}_1 + (\text{Me}_2)_m\text{A}_n \rightarrow (\text{Me}_1)_m\text{A}_p + \text{Me}_2$	Реагируют с растворимыми солями, если металл, входящий в состав соли (Me_2), менее активен, чем свободный металл (Me_1)				Реагируют с растворимыми солями, если Me_2 менее активен, чем Me_1	Не реагируют с растворимыми солями



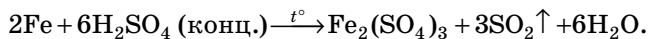
Металлы взаимодействуют с азотной кислотой HNO_3 — разбавленной и концентрированной (окислитель NO_3^-) (см. п. 8.5). При этом в зависимости от концентрации кислоты и активности металла образуется NO_2 , NO , N_2O , N_2 или NH_4NO_3 :



При взаимодействии с азотной кислотой или с концентрированной серной кислотой металлы окисляются до высшей степени окисления: Cu (+2), Fe (+3) и т. д.

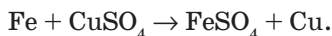
Концентрированные серная и азотная кислоты не действуют на золото Au , платину Pt и некоторые другие неактивные металлы. Железо Fe , хром Cr и алюминий Al пассивируются концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 . Пассивирование состоит

в том, что на поверхности металла образуется плотная пленка оксида, нерастворимая в кислотах при обычной температуре. Эта пленка защищает поверхность металла от воздействия кислоты. При нагревании такая пленка разрушается и металл может реагировать с кислотой, например:

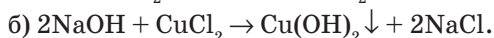
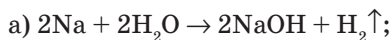


4. *Взаимодействие металлов с солями* (окислитель — катион менее активного металла).

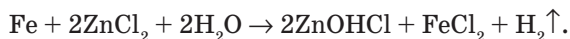
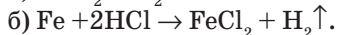
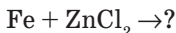
Каждый металл вытесняет все последующие за ним в ряду напряжений металлы из растворов их солей. Например:



Очень активные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba), взаимодействуя с растворами солей, в первую очередь реагируют с водой. Например:



Возможно окисление металла в растворе соли, если идет гидролиз этой соли по катиону:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите общее химическое свойство металлов, которое они проявляют в свободном состоянии в реакциях с простыми и сложными веществами.
2. Приведите примеры взаимодействия металлов с простыми веществами. Напишите уравнения реакций.
3. Приведите примеры взаимодействия металлов с водой. Напишите уравнения реакций.
4. Приведите примеры взаимодействия металлов с кислотами: HCl, H₂SO₄ (разб.), H₂SO₄ (конц.), HNO₃.
5. Что такое пассивирование металлов? В каких условиях оно происходит?
6. Приведите примеры взаимодействия металлов с растворами солей. Напишите уравнения реакций.

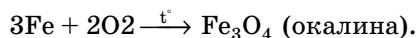
9.4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И БОРЬБА С НЕЙ. СУЩНОСТЬ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ

Коррозией называется процесс разрушения металла под действием окружающей среды (кислорода, воды и других веществ). Коррозия начинается на поверхности, а затем распространяется в глубину металла. Среда, в которой происходит коррозия металла, называется *коррозионной*, или *агрессивной, средой*.

В результате коррозии образуются соединения (оксиды, гидроксиды, карбонаты, сульфиды и другие соли), в которых металл имеет положительную степень окисления. Следовательно, *коррозия — это окислительно-восстановительный процесс, в котором атомы металла теряют электроны, а атомы вещества, составляющие коррозионную среду, принимают электроны*.

В зависимости от механизма коррозии ее делят на химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия — это разрушение металла под действием агрессивной среды, когда отсутствует жидкая вода на поверхности металла. Примером химической коррозии является разрушение железа или стали при нагревании на воздухе:



Химическая коррозия может происходить также под действием водяного пара, хлора, оксидов азота, оксида серы (IV), сероводорода и других веществ. При этом образуется оксид, сульфид или другое соединение. Химическая коррозия часто наблюдается при термической обработке металлов, при работе нагревательных устройств и двигателей внутреннего сгорания.

При химической коррозии на поверхности металла может образоваться прочная и плотная защитная пленка из продукта реакции (например, оксида). Такая пленка может защищать металл от дальнейшей коррозии. Например, в случае хрома и алюминия образуется защитная пленка оксида металла. Наоборот, при коррозии железа образуется рыхлый слой оксида, который не защищает поверхность металла от дальнейшей коррозии.

Электрохимическая коррозия — это разрушение металла в присутствии раствора электролита. При высоком содержании паров воды в воздухе на поверхности металла конденсируется вода, а в ней растворяются CO_2 , SO_2 , NO_2 , которые содержатся в загрязненной атмосфере, т.е. образуется пленка, состоящая из раствора электролита.

В результате образования электролита коррозионная агрессивность среды увеличивается. Следовательно, коррозия протекает тем интенсивнее, чем выше влажность и загрязненность воздуха. Скорость коррозии резко увеличивается при относительной влажности воздуха выше $2/3$ (~67%).

Кроме того, интенсивность электрохимической коррозии тем выше, чем больше содержание примесей в металле. Если металл содержит примеси, то на его поверхности имеются участки с разной химической активностью. При этом процесс окисления и процесс восстановления протекают на разных участках поверхности металла. В результате образуется гальванический элемент, на одном из электродов которого протекает анодный процесс (окисление металла), а на другом — катодный процесс (восстановление окислителя из коррозионной среды электронами,

которые металл потерял при окислении). В этом гальваническом элементе электролитом служит вода, содержащая растворенные вещества.

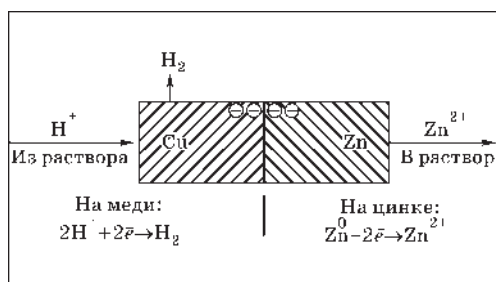
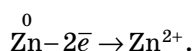


Рис. 9.1

Электрохимическая коррозия

Например, если металлический цинк содержит примесь меди, то процесс идет так же, как если бы имелись два электрода — из цинка и меди, соединенные проводником электрического тока. На поверхности цинка и на поверхности меди будут происходить разные процессы (рис. 9.1). Атомы цинка окисляются (т.е. отдают электроны) легче, чем атомы меди. Поэтому атомы цинка будут терять электроны, переходя в раствор в виде ионов Zn^{2+} :



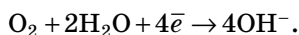
Электроны, отданные атомами цинка, переходят на медь через проводник. На поверхности меди происходит восстановление ионов водорода: $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2^+$.

В результате окислительно-восстановительных реакций цинк будет постепенно растворяться (или превращаться в оксид), а на поверхности меди будет выделяться водород.

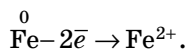
Если бы медь отсутствовала и коррозии подвергался чистый цинк без примеси меди, то водород начал бы выделяться на поверхности цинка, закрыл ее и коррозия замедлилась бы. Следовательно, присутствие меди ускоряет коррозию цинка. Если два металла разной химической активности находятся в контакте или если один металл содержит примесь металла с другой химической активностью, то коррозия металла ускоряется. И наоборот, очень чистые металлы подвергаются коррозии гораздо медленнее.

При электрохимической коррозии в среде, в которой концентрация ионов H^+ мала, на катоде может происходить восстановление не водорода, а кислорода, растворенного в электролите.

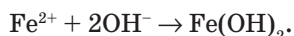
Рассмотрим электрохимическую коррозию железа во влажном воздухе. На катоде происходит восстановление кислорода:



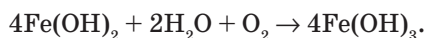
На аноде атомы железа окисляются до ионов Fe^{2+} :



Образовавшиеся ионы железа Fe^{2+} дают с гидроксид-ионами гидроксид железа (II):



Гидроксид железа (II) окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III):



Гидроксид железа (III) может терять часть воды, превращаясь в бурую ржавчину состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



Способы защиты металлов от коррозии

Для защиты металлов от коррозии применяют различные покрытия, создают специальные сплавы, устойчивые к коррозии, а также стараются ослабить коррозионную агрессивность среды.

Антикоррозийные покрытия делятся на металлические и неметаллические. В качестве металлических покрытий используют цинк (цинкование), никель (никелирование), олово (лужение), хром (хромирование), серебро (серебрение), золото (золочение). По характеру защитного действия металлические покрытия делятся на анодные и катодные.

Если металл покрытия является более сильным восстановителем, чем защищаемый металл, то такое покрытие называется *анодным*. При анодном покрытии металл играет роль анода. Примером может служить оцинкованное железо. Если анодное покрытие разрушено (нарушено) в какой-то точке, то в результате электрохимической коррозии в первую очередь разрушается материал покрытия. Например, если на поверхности железа покрытие из цинка нарушено, то в первую очередь разрушается цинк, а железо сохраняется, пока не будет израсходован весь цинк.

Если металл покрытия является менее сильным восстановителем, чем защищаемый металл, такое покрытие называется *катодным*. При этом металл покрытия играет роль катода. Примером катодного покрытия является лужение (покрытие оловом) железа. Если катодное покрытие нарушено в каком-то месте, то в результате электрохимической коррозии в первую очередь разрушается защищаемый металл. Например, если на поверхности железа покрытие из олова нарушено, то железо разрушается даже быстрее, чем чистое железо, без покрытия оловом.

Неметаллические покрытия делятся на неорганические и органические. *Неорганические покрытия* представляют собой пленки из оксидов или других соединений, которые создаются на поверхности металла. Например, если стальное изделие погрузить в раствор щелочи с окислителем, то на поверхности стали образуется пленка из Fe_3O_4 , но более плотная и прочная, чем та, которая получается в результате химической коррозии железа при высоких температурах. Такой способ создания защитных покрытий называется *оксидированием*.

Другой способ получения оксидных защитных покрытий — *анодирование* — анодное окисление путем электролиза, которое проводится в кислой среде в присутствии окислителей. Анодированию часто подвергают изделия из алюминия (анодированный алюминий). Если специально добавить в электролит краситель, то в процессе анодирования он войдет в состав покрытия. Полученное покрытие будет обладать не только защитными свойствами, но и декоративными качествами, поэтому оно называется *защитно-декоративным*.

Путем обработки стальных изделий в горячих растворах фосфатов получают защитные покрытия, состоящие из фосфата защищаемого металла. Такой способ получения покрытий называется *фосфатированием*.

Органические покрытия — это лаки, краски, эмали. Они образуют на поверхности изделия эластичную и плотную пленку органического вещества.

Еще один способ предотвращения коррозии — создание устойчивых к коррозии сплавов. Например, если добавить в сталь некоторые металлы, такие как никель, хром, ванадий, титан, то происходит пассивирование сплава, т. е. он делается устойчивым к коррозии. Так получают сплавы, устойчивые к химической коррозии при высоких температурах. Металл, добавленный к основному металлу (в сплав), окисляется при высокой температуре легче, чем главный металл, поэтому на поверхности сплава образуется защитная пленка из оксида добавленного металла (например, алюминия или хрома). Так, сталь, содержащая 30% хрома и 5% алюминия, а также немного кремния, не подвергается коррозии даже при нагревании на воздухе до 1300°C.

Ослабления коррозионных свойств среды можно достигнуть двумя способами: а) удалением из нее веществ, способствующих коррозии; б) добавкой веществ, препятствующих коррозии, — ингибиторов коррозии. Например, воду для питания паровых котлов предварительно кипятят для удаления кислорода и добавляют к ней восстановители, которые реагируют с кислородом.

Ингибиторы коррозии часто используют в системах, где один и тот же раствор многократно контактирует с металлической поверхностью, например в автомобильных радиаторах. Ингибиторами коррозии могут служить некоторые органические вещества, а также неорганические — нитраты, нитриты, фосфаты, хроматы, дихроматы и др. Эти вещества могут образовывать на поверхности металла защитную пленку, состоящую из оксида или малорастворимой соли, которая защищает металл от коррозии. Например, если к соляной кислоте добавить немного хромата натрия Na_2CrO_4 , то кислота будет реагировать с металлическим железом очень медленно, поэтому такую кислоту можно перевозить в стальных цистернах.

Для защиты металлов от атмосферной коррозии применяют *летучие ингибиторы* — органические вещества, которые при обычной температуре постепенно испаряются, распространяются в окружающей атмосфере, а затем растворяются в пленке влаги на поверхности металла или адсорбируются на его поверхности. Летучими ингибиторами пропитывают упаковочные материалы для хранения и транспортировки изделий из металла.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какой процесс называется коррозией металлов?
2. Как называется среда, в которой происходит коррозия металлов?
3. Какие соединения металлов образуются в результате их коррозии?
4. Какое химическое свойство проявляет металл в процессе его коррозии?
5. Что такое химическая коррозия? Приведите примеры.
6. Что такое электрохимическая коррозия? Приведите примеры.
7. Какие способы защиты металлов от коррозии вы знаете?

9.5. СПЛАВЫ

Металлы в расплавленном состоянии могут смешиваться друг с другом, а также с некоторыми неметаллами (C, Si и др.). При охлаждении и затвердевании расплава смеси образуется сплав. Свойства сплава отличаются от свойств веществ, входящих в его состав. Сплавы, как правило, имеют более ценные и разнообразные свойства, чем чистые металлы.

Большой вклад в изучение сплавов внес Н. С. Курнаков и его ученики. Благодаря их работам стало возможным получать сплавы с заранее заданными свойствами.

Курнаков Николай Семенович (1860–1941).

Русский ученый физико-химик, один из основоположников физико-химического анализа, заслуженный деятель науки СССР.

Работы Н. С. Курнакова, число которых превышает 200, касаются самых разнообразных вопросов как теоретической, так и практической химии. Определение понятия химического соединения, развитие учения о химической диаграмме «состав — свойство» и создание нового отдела общей химии — физико-химического анализа — представляют собой основные достижения творческой работы Н. С. Курнакова в этой области.

В 1913 г. Академия наук избрала Н. С. Курнакова ординарным академиком. В 1930 г. Н. С. Курнаков получил первую Менделеевскую премию за труды по химии; в 1939 г. он был награжден орденом Трудового Красного Знамени за достижения в области химии.

В технике применяется более 5000 сплавов. Особенно широко используются сплавы на основе железа и алюминия.

Сталь — сплав железа Fe с небольшим количеством углерода C (до 1,7%), марганца Mn, кремния Si, серы S, фосфора P, хрома Cr, никеля Ni и др. Специальные стали содержат более десяти различных компонентов.

Чугун — сплав железа Fe с углеродом C (>1,7%), марганцем Mn, кремнием Si, серой S, фосфором P.

Сталь и чугун — очень твердые сплавы. Их используют в технике для изготовления частей машин.

Железо и сплавы железа называют *черными металлами*, а все остальные металлы — *цветными*. Отсюда деление металлургии на черную и цветную.

Бронза — сплав меди с другими элементами, в основном с металлами (оловом Sn и др.). Применяется для изготовления частей машин и художественного литья.

Латунь — сплав меди Cu с цинком Zn. Используется для изготовления приборов, деталей машин.

Нихром — сплав никеля Ni, хрома Cr, железа Fe и марганца Mn.

Имеет большое электросопротивление и высокую температуру плавления, поэтому применяется в электрических нагревательных приборах.

Интересен сплав *комохром*. Он состоит из кобальта Co, молибдена Mo и хрома Cr. Применяется в хирургии для замены поврежденных суставов человека.

Дюралюминий — сплав алюминия Al, магния Mg, меди Cu и марганца Mn. Очень легкий и прочный. Находит применение в машиностроении и самолетостроении.

Нитинол — сплав никеля Ni и титана Ti. Легкий, прочный и пластичный, а также коррозионно-стойкий, обладает редкой способностью — «запоминать» первоначальную форму и принимать ее после деформации.

Сплавы на основе титана сохраняют прочность и коррозионную устойчивость при высоких температурах и давлениях. Из них изготавливают отдельные части для реактивных двигателей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие преимущества имеют сплавы перед чистыми металлами?
2. Какой металл составляет основу черной металлургии?
3. Какие металлы и сплавы называют цветными?

9.6. МЕТАЛЛЫ В ПРИРОДЕ. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Металлы существуют в природе в основном в виде химических соединений (минералов), но встречаются и в свободном состоянии (самородные металлы: Au, Pt). Все металлы, расположенные в ряду напряжений до олова Sn, встречаются в природе только в виде соединений с другими элементами.

Руды — это природные соединения, которые используют для получения металлов в промышленности. Важнейшими рудами металлов являются их оксиды и соли (сульфиды, сульфаты, карбонаты и др.).

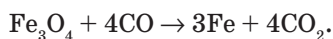
Способы получения металлов

Получение металлов из руд — основная задача металлургии.

Металлургия — область науки и техники, которая связана с промышленным получением металлов из природных соединений. Металлургия основана на реакциях окисления-восстановления.

В современной металлургии получают более 75 металлов и многочисленные сплавы на их основе. В зависимости от способов получения металлов различают пиро-, гидро- и электрометаллургию.

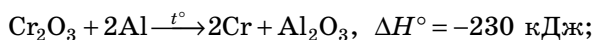
1. *Пирометаллургия* — это восстановление металлов из их оксидов при высоких температурах. В качестве восстановителей применяют уголь, оксид углерода (II), водород, метан CH_4 , активные металлы, например:



Так получают железо и многие цветные металлы: медь, цинк, олово, свинец и др. Пирометаллургия является главным методом получения металлов.

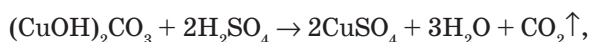
Если в качестве восстановителей применяются металлы, то метод называют *металлотермией*. Для этого используют химически активные металлы: магний, кальций, натрий, а также алюминий (*алюминотермия*). Алюминотермические реакции были открыты в 1859 г. Н. Н. Бекетовым.

Металлотермическим способом можно восстанавливать из оксидов и галогенидов такие металлы, как Fe, Mn, Cr, V, Ti, например:

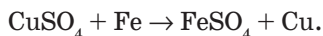


2. *Гидрометаллургия* — это восстановление металлов из растворов их солей. Сначала соединения металлов, входящие в состав руды, переводят в раствор, а затем восстановлением выделяют металл из этого раствора. Гидрометаллургия чаще всего используется для переработки руд с низким содержанием металла.

Например, руду, содержащую карбонат гидроксомеди (II), обрабатывают раствором серной кислоты:



а затем восстанавливают медь, добавляя железный лом:



Гидрометаллургическим методом получают до 25% всей добываемой меди Cu, а также золото Au, серебро Ag, цинк Zn, кадмий Cd, молибден Mo, уран U.

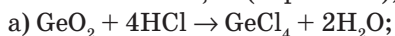
3. *Электрометаллургия* — это получение металлов с помощью электролиза (см. п. 8.6). Этим способом получают активные металлы из их оксидов и хлоридов: калий K, натрий Na, кальций Ca, алюминий Al.

Способы рафинирования металлов

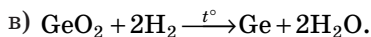
Металлы, полученные из руд, содержат много примесей, которые могут значительно изменить свойства металла.

Когда для практического использования требуется чистый металл, полученный из руды металл подвергают рафинированию (очистке). Рафинирование основано на различии в физических и химических свойствах металла и примесей, поэтому различают физические и химические способы рафинирования металлов.

При физических способах рафинирования применяют плавку металла в вакууме или в атмосфере инертного газа аргона (удаление растворенных газов и других летучих примесей), а также *перекристаллизацию* и *возгонку* (сублимацию). Такими способами рафинируют титан Ti, цинк Zn. При химических способах рафинирования металл превращают в соединение, которое легко подвергается очистке, а затем его восстанавливают до металла. Например, для получения чистого германия Ge руду, содержащую оксид GeO_2 , превращают в хлорид GeCl_4 , который подвергают *дистилляции* (перегонке), а затем восстанавливают до металла:



б) перегонка GeCl_4 ;



Если требуется получить очень чистый металл, рафинирование повторяют несколько раз.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

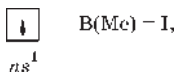
1. Назовите металлы, которые встречаются в природе в свободном состоянии.
2. Назовите металлы, которые находятся в природе только в виде соединений с другими элементами.
3. Что такое руда?
4. Что такое металлургия, пирометаллургия, гидрометаллургия и электрометаллургия?
5. Какие металлы получают способом электрометаллургии?

МЕТАЛЛЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП I–III ГРУПП

10.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ ПЕРВОЙ ГРУППЫ

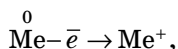
Элементы литий ${}^3\text{Li}$, натрий ${}^{11}\text{Na}$, калий ${}^{19}\text{K}$, рубидий ${}^{37}\text{Rb}$, цезий ${}^{55}\text{Cs}$ и франций ${}^{87}\text{Fr}^*$ образуют главную подгруппу первой группы периодической системы. Эти элементы называют щелочными металлами, так как их оксиды при реакции с водой образуют щелочи.

Щелочные металлы относятся к s -элементам. Их атомы имеют на внешнем энергетическом уровне один электрон: $\dots ns^1$. Графическая электронная формула валентных электронов имеет вид



где n — номер периода, в котором находится элемент, следовательно, щелочные металлы проявляют в соединениях постоянную валентность I.

При химических реакциях щелочные металлы легко отдают один электрон по схеме



поэтому степень окисления этих металлов в соединениях +1.

Таблица 10.1

Некоторые характеристики элементов главной подгруппы I группы и простых веществ

Элемент	Символ	Конфигурация валентного уровня	Радиус атома, нм	Потенциал ионизации I , эВ	ОЭО	Свойства простого вещества		
						плотность при 20°C, г/см ³	температура плавления, °C	температура кипения, °C
Литий	Li	$2s^1$	0,155	5,37	1,0	0,53	179	1370
Натрий	Na	$3s^1$	0,189	5,12	0,9	0,97	98	883
Калий	K	$4s^1$	0,236	4,32	0,8	0,86	64	760
Рубидий	Rb	$5s^1$	0,248	4,19	0,8	1,53	39	696
Цезий	Cs	$6s^1$	0,268	3,86	0,7	1,90	28	705
Франций	Fr	$7s^1$	0,270	3,80	0,7	2,20	20	620

* Fr — радиоактивный элемент и здесь не рассматривается.

Щелочные металлы — сильные восстановители. Так как энергия ионизации уменьшается от Li к Cs, то в этом же направлении увеличивается и их химическая активность как восстановителей. Главные характеристики щелочных металлов представлены в таблице 10.1.

Наибольшее значение и применение из всех щелочных металлов имеют натрий и калий.

10.2. НАТРИЙ И КАЛИЙ

Нахождение в природе

Натрий и калий относятся к распространенным элементам; по распространенности в земной коре они занимают соответственно шестое и седьмое место: $\omega(\text{Na}) = 2,4\%$ и $\omega(\text{K}) = 2,35\%$.

Вследствие очень высокой активности металлов натрия и калий находятся в природе только в связанном виде. Натрий и калий входят в состав различных минералов (хлоридов, сульфатов, силикатов и др.), а также в состав солей, которые содержатся в морской воде.

Важнейшим минералом натрия является каменная соль NaCl. Натрий встречается также в виде глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, сильвинита KCl·NaCl, буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, чилийской селитры NaNO_3 . Наиболее важными минералами калия являются сильвин KCl, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Соединения натрия присутствуют в растительных и животных организмах, например, NaCl содержится в сыворотке крови человека. Соединения, содержащие калий, входят в состав животных и растительных организмов.

НАТРИЙ И КАЛИЙ — ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

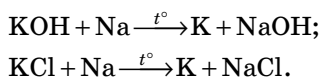
Получение

В промышленности металлический натрий получают электролизом расплавленного хлорида натрия NaCl. Так как температура плавления смеси обычно ниже температуры плавления чистого вещества, то для снижения температуры плавления электролита прибавляют соли NaF или CaF_2 .

Другим распространенным методом получения натрия является электролиз расплавленного гидроксида натрия NaOH по схеме:

- на катоде: $4\text{Na}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 4\overset{0}{\text{Na}}$;
- на аноде: $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$.

Калий получают электролизом хлорида или гидроксида калия, а также пропуская паров натрия через расплавленный KOH или KCl:



Реакция идет за счет того, что калий имеет более низкую температуру кипения, чем натрий (табл. 10.1), и выделяется в виде газа.

Физические свойства

Натрий и калий представляют собой серебристо-белые металлы с металлическим блеском на свежем разрезе. Это легкие мягкие металлы; они легко режутся ножом, для них характерны низкие температуры плавления и кипения (табл. 10.1), высокие тепло- и электропроводность.

Натрий и его соединения окрашивают пламя горелки в желтый цвет, калий и его соединения — в фиолетовый. При действии света в вакууме натрий и калий испускают электроны (фотоэлектрический эффект). Натрий и калий образуют сплав ($n(\text{Na}):n(\text{K}) = 2:1$) с температурой плавления 7°C .

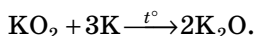
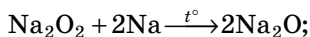
Химические свойства

Натрий и калий являются очень активными металлами, сильными восстановителями. На воздухе они сразу реагируют с кислородом и парами воды, поэтому их хранят в керосине или в запаянных сосудах. Работать с натрием и калием нужно очень осторожно.

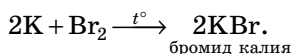
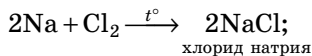
При сгорании в кислороде натрий и калий образуют не оксиды формулы Me_2O , а пероксид натрия Na_2O_2 и супероксид калия KO_2 . При реакции Na_2O_2 с водой образуется пероксид водорода H_2O_2 , который затем разлагается с выделением кислорода:



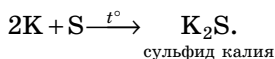
Оксиды формулы Me_2O можно получить по реакциям:



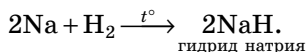
Натрий и калий реагируют с галогенами (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), образуя галогениды (фториды, хлориды, бромиды, иодиды), например:



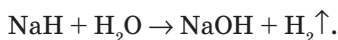
Они реагируют также с серой:



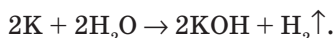
При нагревании натрий и калий реагируют с водородом, образуя гидриды, например:



Гидриды щелочных металлов являются сильными восстановителями. Они реагируют с водой, при этом выделяется водород:

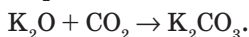
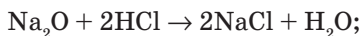


При реакции металлического натрия или калия с водой образуются щелочи:

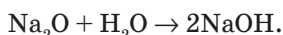


СОЕДИНЕНИЯ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Оксиды натрия и калия Na_2O и K_2O представляют собой твердые вещества белого цвета, которые обладают всеми свойствами основных оксидов. Они реагируют с кислотами и кислотными оксидами:



При реакции оксидов с водой образуются щелочи:

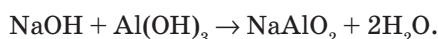
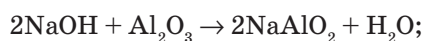
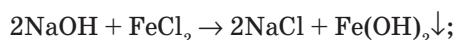
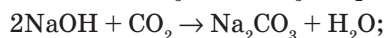
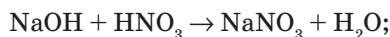


Оксидам соответствуют гидраты оксидов, имеющие основной характер.

Гидроксиды натрия и калия NaOH и KOH представляют собой белые твердые кристаллические вещества, при нагревании плавятся и испаряются без разложения. Они гигроскопичны (хорошо поглощают воду). NaOH и KOH хорошо растворяются в воде с выделением большого количества тепла, являются сильными электролитами (щелочами).

Щелочи разъедают кожу, ткани, бумагу, поэтому их называют едкими щелочами. Работать со щелочами в лаборатории и промышленности нужно очень осторожно, особенно следует беречь глаза — надевать специальные защитные очки.

NaOH и KOH проявляют все свойства щелочей: реагируют с кислотами, ангидридами кислот, растворимыми солями, амфотерными оксидами и гидроксидами:

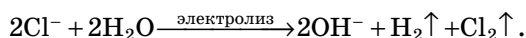


В промышленности NaOH и KOH получают электролизом концентрированных растворов NaCl и KCl соответственно. Процесс идет по схеме:



- на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$;
- на аноде: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$.

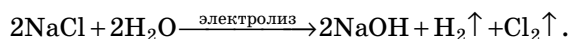
Суммарный процесс:



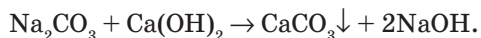
В пространстве около катода образуется NaOH :



Таким образом, электролиз раствора NaCl можно выразить следующим уравнением:



Щелочи можно получать также по реакции обмена:



Практически все соли натрия и калия хорошо растворимы в воде. Водные растворы солей натрия и калия со слабыми кислотами вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию. Ионы Na^+ и K^+ , как и соответствующие им соли, бесцветны.

ПРИМЕНЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

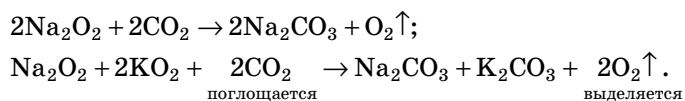
Натрий и калий имеют широкое применение. Ввиду высокой теплопроводности натрия и его сплавы в жидком состоянии используют в качестве теплоносителя в атомных реакторах, авиационных и других двигателях, в ряде химических процессов, где существует необходимость равномерного обогрева в пределах 450–650°C.

Сплав, содержащий свинец, а также 0,58% натрия, 0,04% лития, 0,73% кальция, сохраняет твердость и прочность на сжатие — он может сжиматься на 28% без растрескивания, поэтому его используют для изготовления железнодорожных осевых подшипников.

Пары натрия используются в уличных люминесцентных светильниках, излучающих желтоватый «солнечный» свет. Ввиду того, что натрий и калий при освещении легко отдают электроны, их используют в изготовлении фотоэлементов.

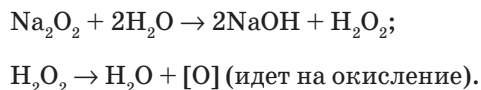
Металлический натрий и калий применяют для производства Na_2O_2 (пероксид натрия) и KO_2 (супероксид калия).

Пероксид натрия Na_2O_2 в чистом виде или в смеси с KO_2 применяется в подводных лодках и космических кораблях для регенерации воздуха:

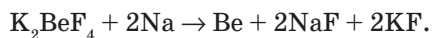


Таким образом, второй процесс более предпочтителен, так как в этом случае на каждый моль поглощенного углекислого газа CO_2 выделяется один моль кислорода O_2 .

Пероксид натрия применяют также для отбеливания различных материалов. Na_2O_2 в воде подвергается гидролизу с образованием пероксида водорода H_2O_2 , который окисляет красящие вещества:



Натрий и калий используются в металлургии в качестве восстановителя, например:



Натрий служит катализатором в производстве каучука и других органических соединений.

NaOH и KOH применяют в различных отраслях промышленности: химической, мыловаренной, бумажной, кожевенной, текстильной — в производстве искусственного волокна, красок, в щелочных аккумуляторах.

Хлорид натрия NaCl широко используют в химической промышленности для производства кальцинированной и питьевой соды Na_2CO_3 и NaHCO_3 , едкого натра NaOH, хлора, соляной кислоты и других продуктов.

Хлорид натрия играет большую роль в организме человека и животных, так как он входит в состав крови, лимфы и пищеварительных соков. Ежегодное потребление человеком поваренной соли составляет более 5 кг.

Наряду с соединениями натрия калий в виде ионов содержится в тканях организма человека и животных, особенно много его внутри клеток. Ион калия K^+ принимает участие в физиологических, биохимических процессах, в работе сердца. В сутки человек с растительной пищей должен потреблять около 2–3 г калия.

Калий необходим для нормальной жизнедеятельности растений, поэтому соединения калия используются в качестве калийных удобрений. 90% добываемых соединений калия идет на производство удобрений. Так, в сельском хозяйстве в качестве калийного удобрения наряду с хлоридом калия KCl используются природные минералы: сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В качестве минеральных удобрений находят применение также нитраты натрия и калия NaNO_3 и KNO_3 , сульфат калия K_2SO_4 и карбонат калия K_2CO_3 , входящий в состав золы.

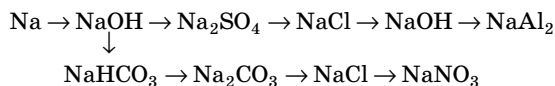
Хлорид калия используют для получения гидроксида калия KOH и солей калия, а нитраты натрия и калия — в пищевой промышленности в качестве консервантов.

Из карбонатов практическое применение (в медицине, кондитерской промышленности) имеет NaHCO_3 — питьевая сода. Сода Na_2CO_3 используется при стирке белья; кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — в химической, стекольной, мыловаренной, бумажной промышленности; карбонат калия, или поташ, K_2CO_3 — в производстве специальных сортов стекла.

В стекольной промышленности и медицине применяют и сульфат натрия Na_2SO_4 .

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как изменяются металлические свойства элементов в главной подгруппе первой группы от Li к Cs? Почему?
2. Можно ли получить металлический натрий при электролизе водных растворов его солей?
3. С какими простыми и сложными веществами реагирует калий? Напишите уравнения реакций.
4. Почему с натрием и калием и их соединениями нужно работать осторожно?
5. Что такое пероксид натрия? Напишите уравнения реакции его получения, а также уравнения реакций, показывающие его химические свойства. Где используют пероксид натрия?
6. Осуществите следующие превращения (напишите уравнения реакций перехода):

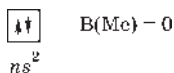


7. Где применяются натрий и калий?

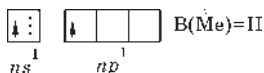
10.3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ ВТОРОЙ ГРУППЫ

Элементы бериллий $_4\text{Be}$, магний $_{12}\text{Mg}$, кальций $_{20}\text{Ca}$, стронций $_{38}\text{Sr}$, барий $_{56}\text{Ba}$ и радий $_{88}\text{Ra}^*$ образуют главную подгруппу второй группы периодической системы.

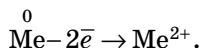
Кальций и следующие за ним элементы называются *щелочноземельными металлами*, так как их оксиды (старое название — земли) реагируют с водой и дают щелочи. Металлы главной подгруппы второй группы — s -элементы. Атомы этих элементов имеют на внешнем энергетическом уровне два электрона, и общая электронная формула валентного уровня $\dots ns^2$. В основном состоянии щелочноземельные металлы имеют валентность, равную нулю:



При переводе одного s -электрона на p -орбиталь можно получить возбужденное состояние $\dots ns^1np^1$, которому соответствует валентность металлов, равная двум:



Атомы щелочноземельных металлов легко отдают два электрона при химических реакциях:



Все металлы главной подгруппы второй группы являются сильными восстановителями. Они несколько менее активны, чем щелочные металлы. От бериллия к барию активность металлов возрастает, усиливаются их металлические и восстановительные свойства. Главные характеристики щелочноземельных металлов приведены в таблице 10.2.

Таблица 10.2

Некоторые характеристики элементов главной подгруппы
II группы и простых веществ

Элемент	Символ	Конфигурация валентного уровня	Радиус атома, нм	Потенциал ионизации, эВ		ОЭО	Свойства простого вещества		
				I_1	I_2		плотность при 20°C	температура плавления, °C	температура кипения, °C
Бериллий	Be	$2s^2$	0,104	9,32	18,21	1,5	1,84	1285	2970
Магний	Mg	$3s^2$	0,127	7,64	15,03	1,2	1,74	651	1107
Кальций	Ca	$4s^2$	0,168	6,11	11,87	1,0	1,54	851	1482
Стронций	Sr	$5s^2$	0,183	5,69	11,03	1,0	2,63	770	1380
Барий	Ba	$6s^2$	0,206	5,19	9,95	0,9	3,76	710	1640
Радий	Ra	$7s^2$	0,204	5,28	10,14	0,9	6,00	700	1140

* Ra — радиоактивный элемент, его свойства здесь не рассматриваются и проявляют в соединениях степень окисления +2.

Щелочноземельные металлы образуют оксиды общей формулы MeO , которым соответствуют гидраты $\text{Me}(\text{OH})_2$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Гидраты имеют свойства щелочей, хорошо растворяются в воде, причем их растворимость увеличивается от $\text{Ca}(\text{OH})_2$ к $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Важнейший представитель щелочноземельных металлов — кальций.

10.4. КАЛЬЦИЙ

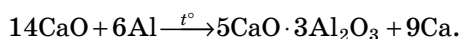
Нахождение в природе

Кальций является распространенным элементом: массовая доля кальция в земной коре составляет 3,25%. По распространенности в земной коре он занимает пятое место среди всех элементов.

Ввиду высокой активности кальций находится в природе только в связанном виде. В большом количестве кальций встречается в виде карбонатов, сульфатов и других солей. Известняки, мел и мрамор состоят из минерала кальцита CaCO_3 . Ангидрит имеет формулу CaSO_4 , гипс — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Встречаются минералы флюорит CaF_2 , фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$). В воде рек, озер и морей содержится гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Получение

Кальций получают электролизом расплава CaCl_2 с добавлением CaF_2 — для понижения температуры плавления, а также по реакции алюминотермии (см. п. 10.6):



Реакция идет за счет большей летучести кальция по сравнению с алюминием.

КАЛЬЦИЙ — ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

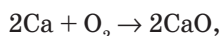
Физические свойства

Кальций — серебристо-белый металл, довольно твердый, пластичный, легко поддается механической обработке. Его главные характеристики включены в таблицу 10.2.

Соединения кальция окрашивают пламя в оранжево-красный цвет.

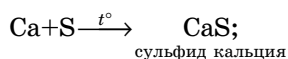
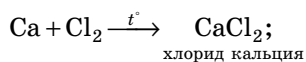
Химические свойства

Кальций является активным металлом, который проявляет сильные восстановительные свойства. На воздухе кальций быстро окисляется по реакции



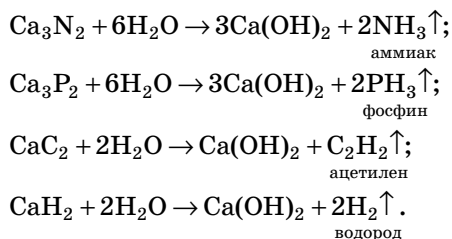
поэтому его хранят в керосине.

При нагревании кальций реагирует практически со всеми неметаллами: галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом и водородом:





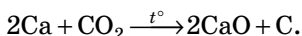
Нитрид, фосфид, карбид и гидрид кальция гидролизуются с образованием гидроксида кальция и соответствующих летучих соединений:



Кальций реагирует с водой при обычной температуре:

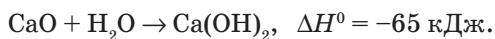


Восстановительные свойства кальция настолько сильны, что он может гореть в атмосфере углекислого газа CO_2 , отнимая от него кислород:

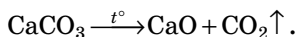


СОЕДИНЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

Оксид кальция CaO — вещество белого цвета с высокой температурой плавления (2570°C). Оксид кальция энергично реагирует с водой:



В промышленности оксид кальция получают нагреванием карбоната кальция (известняка):

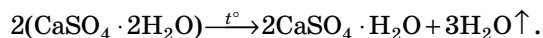


Гидроксид кальция Ca(OH)_2 — вещество белого цвета, сравнительно малорастворимое в воде (0,15 г на 100 г воды при 20°C), в водном растворе проявляет свойства сильного основания.

При смешивании избытка гидроксида кальция с водой образуется взвесь Ca(OH)_2 в воде, которую называют известковым молоком. Прозрачный раствор гидроксида кальция, получаемый путем фильтрования известкового молока, называют известковой водой. Такой раствор используется в лаборатории для обнаружения оксида углерода (IV).

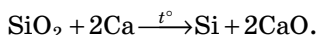
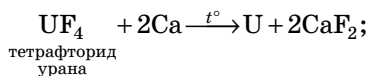
Такие соли кальция, как хлорид, нитрат и ацетат, хорошо растворимы в воде, сульфат — малорастворим, карбонат, фосфат и силикат — практически нерастворимы. Ион Ca^{2+} в водном растворе бесцветен. Сульфат кальция образует кристал-

логидраты: гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и жженный гипс или алебастр $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Алебастр получают нагреванием гипса при $150\text{--}180^\circ\text{C}$:



ПРИМЕНЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

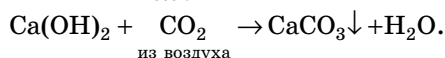
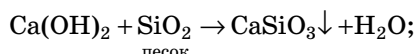
Кальций в виде чистого металла используют для получения других металлов и неметаллов из их соединений методом металлотермии. Например:



Металлический кальций применяется для обезвреживания органических жидкостей, для поглощения газов при некоторых химических и технологических процессах, для производства различных сплавов.

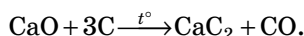
Гидрид кальция CaH_2 используется в полевых условиях для получения водорода, карбид CaC_2 — для получения ацетилена в промышленности.

Оксид кальция CaO — белое тугоплавкое вещество, в технике называется негашеной, или жженой, известью, находит широкое применение в строительстве. При реакции с водой негашеной извести образуется гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который в промышленности называется гашеной известью. Гашеную известь смешивают с песком и водой и приготавливают таким образом известковый раствор, который постепенно затвердевает:



Эти реакции используют для скрепления кирпичей, камней, для штукатурных работ.

При прокаливании негашеной извести с углем образуется карбид кальция:



Из асбеста $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ получают термоизоляционные материалы.

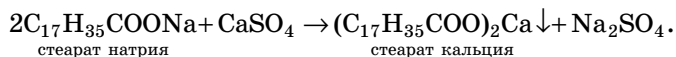
Известняк CaCO_3 используют как строительный материал, а также в производстве извести, цемента, для получения карбида кальция и других соединений. Мел, мрамор, гипс применяют в строительстве; мел идет также на изготовление резины, бумаги; апатиты и фосфориты — на производство минеральных удобрений.

10.5. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Природная вода всегда содержит различные растворенные вещества, в том числе соли. Вода, содержащая значительные количества солей кальция, магния и других металлов, является жесткой водой. Вода, в которой мало солей этих металлов, называется мягкой.

Жесткая вода непригодна для проведения многих технологических процессов. Ее нельзя использовать в паровых котлах: на стенках котлов образуется слой

накипи — осадка нерастворимых солей, что ведет к перерасходу топлива и разрушению котлов. На жесткой воде плохо готовить пищу, в ней плохо стирать, так как в результате реакции мыла с солями жесткой воды образуются нерастворимые соли кальция:



Различают *жесткость карбонатную* (или временную), когда вода содержит гидрокарбонаты кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, и *некарбонатную* (или постоянную), когда вода содержит хлориды и сульфаты тех же металлов: CaCl_2 , CaSO_4 , MgCl_2 , MgSO_4 . Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости представляет собой *общую жесткость* воды.

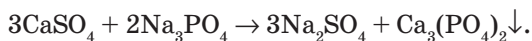
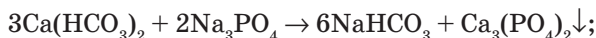
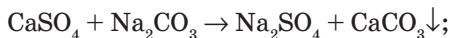
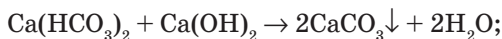
Чтобы улучшить свойства природной жесткой воды, ее умягчают (делают мягкой). Для умягчения воды используют реакции, переводящие катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в нерастворимые соединения, которые затем удаляют различными методами.

Карбонатную жесткость воды устраняют кипячением воды. При этом растворимые гидрокарбонаты $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ разлагаются, переходят в нерастворимые карбонаты, которые выпадают в осадок. Процесс сопровождается выделением CO_2 :



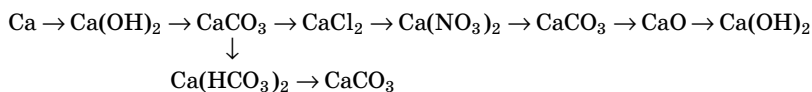
Некарбонатную жесткость устраняют добавлением в воду химических реагентов, переводящих соли кальция и магния в нерастворимые соединения.

На практике как карбонатную, так и некарбонатную жесткость устраняют химическим путем — добавлением веществ, переводящих соли кальция, магния и других металлов в осадок:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте общую характеристику кальция по его положению в периодической системе.
2. Напишите уравнения реакций кальция с простыми веществами: F_2 , O_2 , S, N_2 , P, C, H_2 .
3. Напишите уравнения реакций гидролиза гидрида, нитрида, фосфида и карбида кальция.
4. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



5. Где применяется металлический кальций?
6. Какие соединения кальция используются в промышленности?

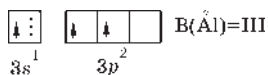
7. Что такое временная жесткость воды? Как ее устранить? Напишите уравнения реакций.
8. Какой объем ацетилена (н. у.) образуется из карбида кальция при реакции с водой, если карбид кальция был получен из оксида кальция массой 112 г?

10.6. АЛЮМИНИЙ

Положение в периодической системе и строение атома. Алюминий находится в главной подгруппе третьей группы периодической системы. Это p -элемент, на внешнем энергетическом уровне атом Al имеет три электрона: $\dots 3s^2 3p^1$. Графическая электронная формула последнего энергетического уровня:



В основном состоянии алюминий проявляет валентность I; при переходе одного s -электрона на $3p$ -подуровень его валентность в возбужденном состоянии равна трем:



В соединениях характерная степень окисления алюминия +3.

Нахождение в природе. Алюминий — самый распространенный металл в природе: его массовая доля в земной коре составляет 7,45%. Ввиду своей высокой активности алюминий встречается в природе только в виде соединений. Важнейшие природные соединения — алюмосиликаты, бокситы, корунд, криолит, глинозем.

Алюмосиликаты являются наиболее распространенными в земной коре соединениями, содержащими оксиды алюминия, кремния, щелочных и щелочноземельных металлов. К ним относятся нефелин $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (основное сырье для получения алюминия). В природе встречаются также криолит Na_3AlF_6 и глинозем Al_2O_3 . Кристаллический оксид алюминия называется *корундом*. Это очень твердый минерал, по твердости среди природных минералов занимает второе место после алмаза. Корунд также встречается в природе в виде драгоценных камней: рубина (красный цвет ему придает примесь оксидов хрома (II) и (III)) и сапфира (синего цвета за счет примеси оксидов титана и железа).

АЛЮМИНИЙ — ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Получение

В промышленности алюминий получают электролизом раствора Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 . Добавление криолита необходимо для понижения температуры плавления электролита (температура плавления Al_2O_3 — 2050°C, криолита Na_3AlF_6 — 725°C).

Электролиз проводят при температуре около 1000°C. При электролитической диссоциации оксида алюминия, растворенного в криолите, образуется алюминат-ион AlO_2^- :



Процессы идут следующим образом:

- на катоде: $2\text{Al}^{3+} + 6\bar{e} \rightarrow 2\overset{0}{\text{Al}}$;
- на аноде: $4\text{AlO}_2^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Получение алюминия электролизом — очень энергоемкий процесс, поэтому заводы по производству алюминия обычно строятся около электростанций.

Физические свойства

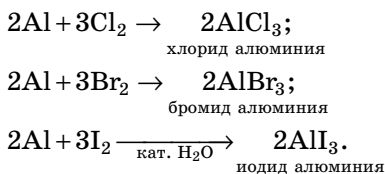
Алюминий — серебристо-белый легкий металл (его плотность 2,7 г/см³). Он обладает довольно низкой температурой плавления (660°C). Температура кипения около 2500°C. Важными свойствами алюминия являются его высокая тепло- и электропроводность. Он пластичен, легко поддается механической обработке. Алюминий легко образует сплавы со многими металлами (см. п. 9.5).

Химические свойства

Алюминий — сильный восстановитель, но при обычных условиях он покрыт тонкой защитной пленкой оксида, предохраняющей его от дальнейшего окисления, поэтому алюминий при обычной температуре не реагирует с кислородом воздуха и водой. Если же накаливать порошкообразный алюминий, то он энергично сгорает на воздухе, при этом выделяется большое количество теплоты и достигается температура 3000°C:



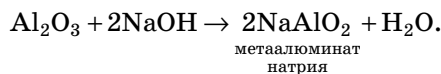
Алюминий реагирует со многими простыми веществами-неметаллами. Так, при обычной температуре он реагирует с галогенами (хлором, бромом и иодом):



При нагревании алюминий реагирует с серой, азотом, фосфором и углеродом:



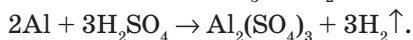
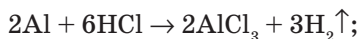
Пленку оксида алюминия можно удалить механическим путем или химическим; если опустить металл в раствор щелочи, пленка амфотерного оксида Al_2O_3 растворяется:



Очищенный от пленки алюминий реагирует с водой:

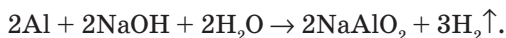


Алюминий реагирует с соляной и разбавленной серной кислотой:

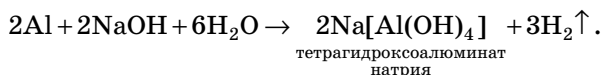


Фосфорная кислота не действует на алюминий, так как металл покрывается пленкой нерастворимого фосфата алюминия, что препятствует дальнейшей реакции.

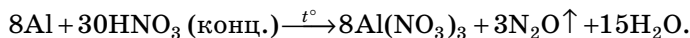
Алюминий энергично реагирует с растворами щелочей:



Метаалюминат в водном растворе гидратирован, поэтому более точная запись этой реакции следующая:



Алюминий устойчив к действию холодной концентрированной азотной кислоты, так как пассивируется ею; с разбавленной и горячей концентрированной азотной кислотой алюминий реагирует:

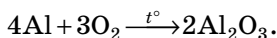
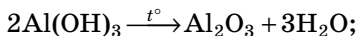


Алюминий пассивируется также концентрированной серной кислотой.

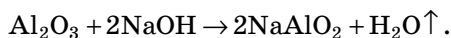
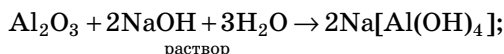
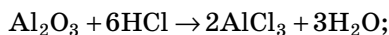
СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Оксид алюминия Al_2O_3 образует несколько кристаллических модификаций, из которых главной является корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Он представляет собой белые кристаллы с плотностью 3,96 г/см³, температурой плавления 2050°C, температурой кипения выше 3000°C. Его характерным свойством является очень высокая твердость, которая по десятибалльной шкале равна 9.

Оксид алюминия можно получить при нагревании гидроксида алюминия или сжиганием алюминия в кислороде:

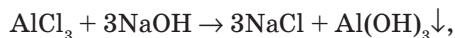


Al_2O_3 нерастворим в воде, обладает амфотерными свойствами:



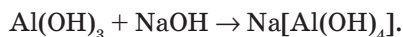
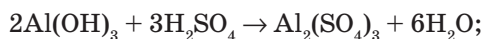
Амфотерному оксиду Al_2O_3 соответствует амфотерный гидрат $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ получают по реакции обмена из солей алюминия



так как оксид алюминия Al_2O_3 с водой не реагирует.

Гидроксид алюминия представляет собой объемистый студенистый осадок белого цвета. Он нерастворим в воде, обладает амфотерными свойствами:



Наиболее важными солями алюминия являются галогениды, сульфат, сульфид, ацетат и нитрат.

Галогениды алюминия AlCl_3 , AlBr_3 и AlI_3 бесцветны и легкоплавки, хорошо растворимы в воде. Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ также бесцветен и хорошо растворим в воде. При обычной температуре устойчив его кристаллогидрат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. С сульфатами одновалентных металлов ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$ и др.) сульфат алюминия образует квасцы — бесцветные двойные соли формулы $\text{MeAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ацетат алюминия $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Водные растворы солей алюминия вследствие гидролиза имеют кислую реакцию.

Сульфид алюминия Al_2S_3 — кристаллическое вещество с температурой плавления 1100°C , в воде полностью гидролизован:



ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМИНИЯ, ЕГО СОЕДИНЕНИЙ И СПЛАВОВ

По производству и применению алюминий занимает одно из первых мест среди металлов.

Так как алюминий является легким металлом с высокой электропроводностью и химической пассивностью из-за пленки Al_2O_3 , он используется для производства электрических проводов, конденсаторов, химической аппаратуры, бытовой посуды, фольги для пищевой и фармацевтической промышленности. Алюминий применяют в строительстве. Порошок алюминия используется в качестве серебристой краски, отражающей свет и предохраняющей от коррозии.

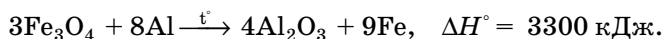
Нанесение алюминия на различные поверхности используется в производстве зеркал и деталей оптических приборов. Порошок алюминия является компонентом твердого ракетного топлива. Алюминием насыщают поверхность металлических изделий в целях предохранения их от окисления при высоких температурах. Этот процесс называется алитированием.

Основная масса получаемого алюминия идет на производство сплавов, которые отличаются легкостью и высокими механическими качествами, прочностью и жаростойкостью. Часто используемые сплавы на основе алюминия — это дуралюмин (компоненты $\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Si}$), силумин (компоненты $\text{Mg}, \text{Si}, \text{Fe}, \text{Mn}$). Дуралюмин имеет прочность как у стали, но легче стали в три раза. В отличие от дуралю-

люмина, силумин пригоден для литья, из него можно отливать блоки двигателей, различные детали.

Алюминиевые сплавы применяют в автомобилестроении, вагоностроении, судостроении, тракторостроении, приборостроении, в авиационной и ракетной технике, в производстве холодильников и танкеров для перевозки нефти.

Алюминий используется при алюминотермическом получении многих металлов, так как он способен вытеснять металлы из их оксидов (см. п. 9.6). Например, термит (смесь эквивалентных количеств порошка алюминия с окалиной Fe_3O_4) используют при сварке рельсов, металлических конструкций, стальных труб:

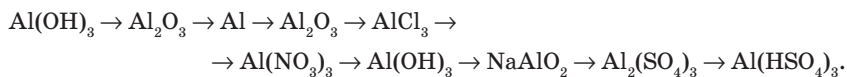


Корунд ввиду своей высокой твердости используется для изготовления абразивных материалов, деталей точных приборов и в качестве драгоценных камней (рубин, сапфир). Главное применение минералов, содержащих Al_2O_3 , вместе с криолитом Na_3AlF_6 — в производстве металлического алюминия.

Хлорид алюминия AlCl_3 используется в качестве катализатора в органическом синтезе и при переработке нефти. Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ применяют для очистки воды, в производстве бумаги. Алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ используют в производстве кож и хлопчатобумажных тканей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику алюминия по его положению в периодической системе.
2. В чем растворяется алюминий? Напишите уравнения реакций.
3. Напишите уравнения реакций алюминия с хлором, серой, азотом, фосфором, углеродом и уравнения гидролиза полученных соединений.
4. Докажите амфотерный характер гидроксида алюминия. Напишите уравнения реакций.
5. Напишите уравнения реакций получения AlCl_3 .
6. Осуществите следующие превращения (напишите уравнения реакций перехода): алюминий \rightarrow оксид алюминия \rightarrow сульфат алюминия \rightarrow хлорид алюминия \rightarrow гидроксид алюминия \rightarrow оксид алюминия.
7. Осуществите следующие превращения (напишите уравнения реакций перехода):



8. Что такое алюминотермия? Какое свойство алюминия используется в таких реакциях? Напишите уравнения реакций.
9. Назовите области применения: а) металлического алюминия; б) оксида алюминия; в) солей алюминия.

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП

11.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП

Положение в периодической системе и строение атомов

Металлы побочных подгрупп (d -элементы) находятся только в больших периодах. Так как d -элементы заполняют в периодах переход от s - к p -элементам, их называют также *переходными элементами*, или *переходными металлами*. Элементы четвертого периода от $_{21}\text{Sc}$ до $_{30}\text{Zn}$ образуют $3d$ -серию, элементы пятого периода от $_{39}\text{Y}$ до $_{48}\text{Cd}$ — $4d$ -серию, а элементы шестого периода от $_{57}\text{La}$ до $_{80}\text{Hg}$ (кроме лантаноидов $_{50}\text{Ce}$ – $_{71}\text{Lu}$) — $5d$ -серию.

Энергия электрона на ns -подуровне (где n — главное квантовое число) близка к энергии электрона на $(n-1)d$ -подуровне, в результате чего переход электронов с подуровня ns - на подуровень $(n-1)d$ не требует большой затраты энергии и осуществляется легко. Вследствие этого у атомов элементов, которые находятся в одной побочной подгруппе, электронные конфигурации в невозбужденном состоянии могут несколько различаться, например:

1) V B:

- ванадий ... $3d^34s^2$;
- ниобий ... $4d^45s^1$;
- тантал ... $5d^36s^2$;

2) VI B:

- хром ... $3d^54s^1$;
- молибден ... $4d^55s^1$;
- вольфрам ... $5d^46s^2$;

3) VII B:

- железо ... $3d^64s^2$;
- рутений ... $4d^75s^1$;
- осмий ... $5d^66s^2$;
- кобальт ... $3d^74s^2$;
- родий ... $4d^85s^1$;
- иридий ... $5d^76s^2$;
- никель ... $3d^84s^2$;
- палладий ... $4d^{10}5s^0$;
- платина ... $5d^96s^1$.

Но так как энергии ns - и $(n-l)d$ -электронов близки, элементы одной подгруппы ведут себя как полные аналоги, несмотря на некоторое отличие электронных конфигураций.

Сравнение элементов главной и побочной подгрупп одной группы

В главных и побочных подгруппах устойчивость соединений, соответствующих высшей степени окисления (например, высших оксидов), изменяется в противоположных направлениях. В главных подгруппах при переходе от легких элементов к тяжелым устойчивость соединений с высшей степенью окисления элемента уменьшается. Например, для углерода и кремния степень окисления +4 более характерна (самые устойчивые оксиды CO_2 и SiO_2), чем степень окисления +2. Для свинца, наоборот, гораздо более характерна степень окисления +2, а соединения, в которых степень окисления +4, малоустойчивы (PbCl_2 — устойчивое соединение, а PbCl_4 — малоустойчивое).

В случае элементов побочных подгрупп устойчивость высших соединений от легких элементов к тяжелым повышается. Например, при нагревании на воздухе металлический хром окисляется лишь до Cr_2O_3 . Высший же оксид хрома CrO_3 — неустойчивое вещество, которое легко теряет часть кислорода. Напротив, оксиды MoO_3 и WO_3 — устойчивые вещества, которые образуются при нагревании молибдена или вольфрама в атмосфере кислорода.

Аналогия между элементами главной и побочной подгрупп одной группы (т. е. неполными электронными аналогами) проявляется в соединениях с высшей степенью окисления этих элементов и не проявляется в соединениях с низкой степенью окисления.

Сравним соединения хлора и марганца в низших и высших степенях окисления (из-за неустойчивости соединений Mn (I) и Cl (II) приходится сравнивать соединения неодинаковых, но близких степеней окисления — Mn (II) и Cl (I)).

Оксид хлора (I) — ангидрид хлорноватистой кислоты HClO , при комнатной температуре представляет собой газ. Это сильный окислитель, неустойчивое вещество, он легко взрывается при нагревании. Напротив, оксид марганца (II) — основной оксид, представляющий собой кристаллическое нелетучее вещество, устойчивое при нагревании, проявляющее восстановительные свойства. Мы видим, что эти оксиды совершенно непохожи друг на друга по своим свойствам.

Высшие оксиды этих элементов — Cl_2O_7 и Mn_2O_7 — при обычных условиях жидкости. Оба соединения неустойчивы — они легко взрываются при нагревании. И Cl_2O_7 , и Mn_2O_7 являются ангидридами сильных кислот — хлорной HClO_4 и марганцевой HMnO_4 . Обе эти кислоты проявляют свойства сильных окислителей. Как мы видим, в случае высших оксидов наблюдается полная аналогия между хлором и марганцем.

Простые вещества

В свободном состоянии при комнатной температуре все элементы побочных подгрупп, за исключением ртути, представляют собой твердые вещества с типичными металлическими свойствами. В ряду напряжений металлы побочных подгрупп расположены справа от алюминия (вместе с металлами главных подгрупп), а такие неактивные металлы, как Hg , Ag , Au , находятся в ряду напряжений справа от водорода.

Соединения элементов побочных подгрупп

Большинство солей элементов побочных подгрупп (хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди) ярко окрашены. Это связано с электронной структурой атомов: в атомах элементов побочных подгрупп легко осуществляются переходы электронов между орбиталями, значения энергии которых мало отличаются друг от друга. При таких переходах поглощаются кванты, соответствующие видимой части спектра.

Для элементов побочных подгрупп характерно образование комплексных соединений. Например, железо образует два комплексных соединения: $K_3[Fe(CN)_6]$ — гексациано-феррат (III) калия и $K_4[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат (II) калия.

Многие элементы побочных подгрупп (такие как Mn, Fe, Co, Cu, Zn) играют роль микроэлементов в живых организмах. В очень небольших количествах они необходимы для нормальной жизнедеятельности растений и животных.

Применение металлов побочных подгрупп и их соединений

Металлы побочных подгрупп находят широкое применение в качестве конструкционных материалов (железо, титан), а также входят в состав сплавов (ванадий, хром, молибден, марганец, кобальт, никель).

Хром, никель, серебро, золото, цинк, кадмий используются для покрытий, которые защищают другие металлы от коррозии. Металлы, которые сами устойчивы к коррозии, используются для изготовления химической аппаратуры (тантал, платина, золото).

Медь применяется для производства электрических проводов, серебро — для контактов, цинк и кадмий — в химических источниках тока.

Некоторые металлы побочных подгрупп используются как катализаторы в химической промышленности (платина, никель).

Очень разнообразно применение соединений элементов побочных подгрупп. Их используют как катализаторы, химические реактивы, минеральные пигменты. Соединения элементов, которые играют роль микроэлементов, используются в качестве микроудобрений. Они входят также в состав медицинских препаратов (железо, кобальт).

Соединения некоторых элементов побочных подгрупп имеют свое специфическое применение. Например, соединения серебра широко используются в фотографии и кинематографии.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

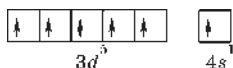
1. Пользуясь периодической системой, назовите элементы побочных подгрупп, расположенные в четвертом периоде.
2. В чем состоит особенность строения электронных оболочек элементов побочных подгрупп?
3. Расскажите о физических и химических свойствах простых веществ элементов побочных подгрупп.
4. На примере серы и хрома покажите, что общего и в чем различие между элементами главной и побочной подгрупп одной группы.
5. Приведите известные вам примеры применения металлов побочных подгрупп и их соединений.

11.2. ХРОМ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТА

Положение в периодической системе и строение атома

Хром находится в четвертом периоде, VI группе, побочной подгруппе. Электронная конфигурация валентных электронов хрома $\dots 3d^5 4s^1$, графическая электронная формула:



Хром — *d*-элемент, металл. Он имеет шесть валентных электронов, поэтому его максимальная валентность VI. Хром проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6, из которых наиболее характерные +3 и +6.

Хром получил свое название от греческого слова *chrōma* — цвет, краска, так как большинство соединений хрома имеет яркую окраску.

Нахождение в природе

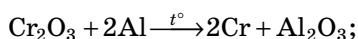
Хром встречается в природе только в виде соединений. Главные природные соединения хрома — хромистый железняк (хромит) $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ или $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, желтый крон или крокоит (хромат свинца (II)) PbCrO_4 . Кроме того, хром встречается в рассеянном состоянии в виде примеси ко многим алюмосиликатам, в которых он замещает алюминий. Например, драгоценный камень изумруд окрашен в зеленый цвет благодаря присутствию хрома.

ХРОМ — ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Получение

В промышленности хром получают двумя способами:

1) алюминотермическим восстановлением оксида хрома (III):



2) электролизом растворов и расплавов солей хрома, при этом хром выделяется на катоде.

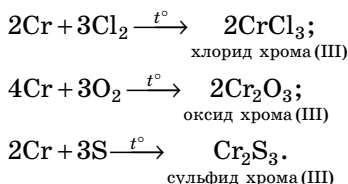
Физические свойства

Хром — блестящий металл серого цвета, очень твердый (самый твердый из всех металлов), с высокой температурой плавления (1903°C), хорошо проводит электрический ток и тепло.

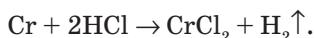
Химические свойства

При обычных условиях хром — малоактивный металл. Например, при комнатной температуре он не реагирует с водой и кислородом воздуха. Это происходит потому, что поверхность хрома покрыта прочной оксидной пленкой, которая защищает его от действия других веществ. При нагревании химическая активность хрома увеличивается. Как и все металлы, простое вещество хром является восстановителем.

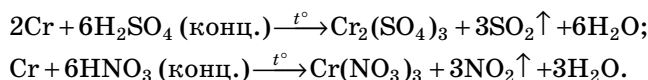
При комнатной температуре хром реагирует только со фтором. При нагревании он реагирует с другими галогенами, а также с кислородом, серой, азотом, углеродом. Например:



В ряду напряжений хром находится слева от водорода. Он реагирует с разбавленными соляной и серной кислотами, при этом выделяется водород:

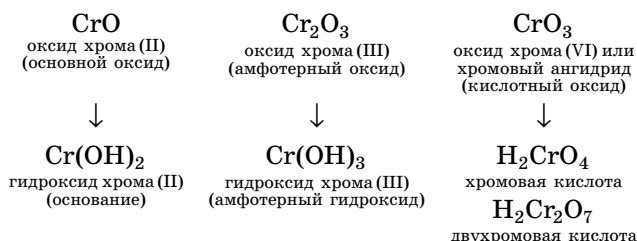


При обычной температуре с концентрированными серной и азотной кислотами хром не реагирует вследствие пассивирования, но при нагревании реакции идут:



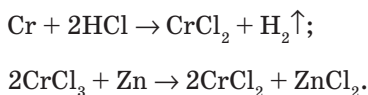
СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

С кислородом хром образует оксиды и гидраты оксидов, у которых с возрастанием степени окисления хрома основные свойства ослабевают, а кислотные — усиливаются:



Соединения хрома (II)

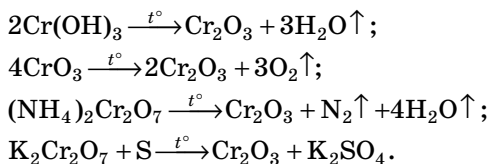
Наиболее типичные соединения хрома (II) — это оксид хрома (II) CrO , гидроксид хрома (II) $\text{Cr}(\text{OH})_2$, хлорид хрома (II) CrCl_2 . Соединения хрома (II) практически не применяются, так как они легко окисляются кислородом воздуха до соединений хрома (III). Чтобы не происходило окисления соединений хрома степени окисления +2, их получают растворением хрома в кислотах в атмосфере водорода, а также восстановлением цинком солей хрома (III) в кислых растворах:



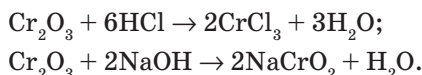
Соединения хрома (III)

Наиболее типичные соединения хрома (III) — это оксид хрома (III) Cr_2O_3 , гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$, хлорид хрома (III) CrCl_3 , сульфат хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и двойная соль: хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

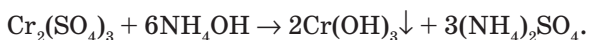
Оксид хрома (III) — порошок зеленого цвета, нерастворимый в воде. Это самый устойчивый оксид хрома. Он образуется при разложении гидроксида хрома (III), а также при разложении или восстановлении многих соединений хрома (VI):



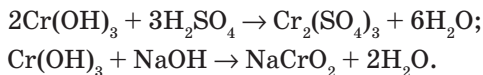
Оксид хрома (III) проявляет амфотерные свойства:



Гидроксид хрома (III) — это нерастворимое в воде вещество серо-зеленого цвета, которое получают действием растворимых оснований или гидроксида аммония на растворы солей хрома (III):

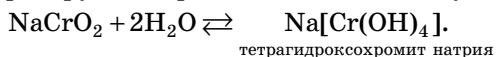


Это амфотерный гидроксид, который реагирует и с кислотами, и со щелочами:

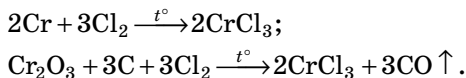


Поэтому при получении гидроксида хрома (III) нельзя брать избыток щелочи, так как гидроксид хрома (III) растворяется в ней.

Хромит натрия NaCrO_2 — это соль хромистой кислоты HCrO_2 . В водном растворе хромит натрия гидратируется, присоединяя две молекулы воды:

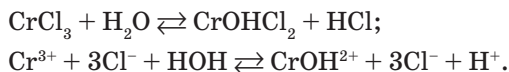


Хлорид хрома (III) CrCl_3 получают действием хлора на металлический хром или смесь оксида хрома (III) с углем при нагревании:



Соли хрома (III) могут иметь фиолетовый или зеленый цвет в зависимости от степени гидратации иона Cr^{3+} в водном растворе.

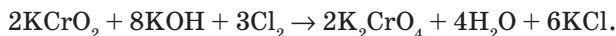
Соли хрома (III) и сильных кислот в водном растворе гидролизуются:



Реакция раствора кислая. Соли хрома (III) и слабых летучих кислот гидролизуются до конца, при этом образуются нерастворимое основание и слабая кислота, например:



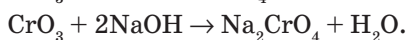
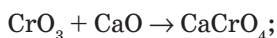
В щелочной среде соединения хрома (III) могут проявлять восстановительные свойства, при этом они окисляются до соединений хрома (VI).



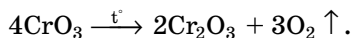
Соединения хрома (VI)

Наиболее типичные соединения хрома (VI) — это оксид хрома (VI) CrO_3 , хромовая кислота H_2CrO_4 , двухромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, хромат натрия Na_2CrO_4 и дихроматы калия и аммония $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Оксид хрома (VI) или хромовый ангидрид CrO_3 образует кристаллы красного цвета, хорошо растворимые в воде. CrO_3 получают действием избытка концентрированной серной кислоты на насыщенные растворы дихроматов. Он обладает всеми свойствами кислотных оксидов: реагирует с основными оксидами и основаниями:

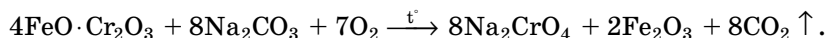


Оксид хрома (VI) является очень сильным окислителем. Например, если нанести каплю спирта на CrO_3 , то спирт загорается. При нагревании CrO_3 разлагается, при этом конечным продуктом разложения является оксид хрома (III):

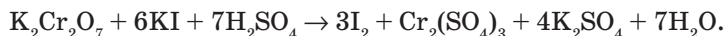


Хромовому ангидриду CrO_3 соответствуют кислоты: хромовая H_2CrO_4 и двухромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Эти кислоты нестойкие и существуют только в водных растворах. Соли этих кислот (хроматы и дихроматы) — устойчивые соединения. При подкислении растворов хроматы превращаются в дихроматы.

Хромат натрия Na_2CrO_4 получают в промышленности нагреванием минерала хромита с содой (карбонат натрия) в атмосфере кислорода. При этом хром (III) окисляется до хрома (VI):



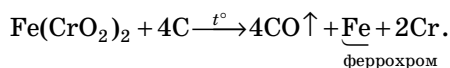
Как и CrO_3 , хроматы и дихроматы являются сильными окислителями. Например:



Все растворимые соединения хрома (III) и хрома (VI) токсичны.

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Хром входит в состав нержавеющей стали (массовая доля хрома 12%). Для того чтобы вводить хром в сталь, чистый хром не требуется, поэтому в металлургии используется сплав хрома с железом (феррохром), который получают восстановлением углем хромита в электропечах:



Хром входит также в состав сплавов (нихром), которые применяются в нагревательных приборах. Для предотвращения коррозии деталей автомобилей, меди-

цинского оборудования, часов и других изделий их подвергают хромированию — покрывают хромом. Покрытие хромом проводят электрохимическим путем.

Оксид хрома (III) используется при полировке металлических и стеклянных поверхностей (в оптической промышленности). Кроме того, оксид хрома (III) как зеленый пигмент входит в состав красок, которыми красят крыши, железнодорожные вагоны и т. д., так как эта краска устойчива к воздействию атмосферных осадков. Введение оксида хрома (III) в стекло придает ему зеленый цвет. Хромат свинца (II) PbCrO_4 используется как желтая краска, хромат гидросвинца (II) $(\text{PbOH})_2\text{CrO}_4$ — как красная.

Хромовые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и дихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ используются в текстильной промышленности для закрепления красок на тканях, в кожевенной промышленности — для дубления кож, в типографской печати — для воспроизводства рисунков.

Соединения хрома (VI) применяют в лаборатории и в химической промышленности в качестве сильных окислителей. Смесью разбавленной серной кислоты и дихромата калия моют химическую посуду в лаборатории, так как эта смесь окисляет жирные вещества на поверхности стекла.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

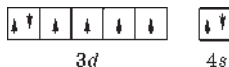
1. Напишите электронную формулу атома хрома и дайте общую характеристику этого элемента на основании его положения в периодической системе.
2. Какие степени окисления характерны для хрома? Дайте примеры соединений с этими степенями окисления.
3. Как получают металлический хром в промышленности?
4. Какие свойства имеют оксид и гидроксид хрома (III)? Приведите примеры реакций.
5. Какие свойства имеет оксид хрома (VI)? Какие кислоты соответствуют этому оксиду? Приведите примеры реакций оксида и кислот.
6. Дайте характеристику окислительно-восстановительных свойств соединений хрома (III) и хрома (VI). Приведите примеры реакций.
7. Напишите уравнение реакции гидролиза сульфата хрома (III).
8. Почему в таблице растворимости отсутствует карбонат хрома (III)? Можно ли получить эту соль реакцией между растворами карбонатов щелочных металлов и солями хрома (III)? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
9. Напишите уравнения реакций (если они происходят):
 - а) хром + соляная кислота;
 - б) хром + разбавленная серная кислота;
 - в) хром + концентрированная серная кислота;
 - г) хром + разбавленная азотная кислота;
 - д) хром + концентрированная азотная кислота.
10. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим превращениям:
 - а) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{KCrO}_2 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$;
 - б) $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{KCrO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CrCl}_3$.
11. Закончите следующие уравнения реакций:
 - а) $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$;
 - б) $\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$;
 - в) $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \dots$;
 - г) $\text{C} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$;
 - д) $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$;
 - е) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$

11.3. ЖЕЛЕЗО

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТА

Положение в периодической системе и строение атома

Железо находится в четвертом периоде, VIII группе, побочной подгруппе. Конфигурация валентных электронов железа $\dots 3d^6 4s^2$. Графическая электронная формула



Железо — d -элемент, металл. Для железа в его соединениях характерны степени окисления +2 и +3.

Кроме железа, в четвертом периоде, VIII группе, побочной подгруппе находят-ся также кобальт и никель, которые обнаруживают большое сходство с железом. Как и железо, они проявляют степени окисления +2 и +3.

Нахождение в природе

Железо — самый распространенный металл в земной коре после алюминия (около 1,5% от общего числа атомов). Так как железо — довольно активный металл, оно встречается в природе в виде соединений. В свободном состоянии железо обнаружено только в метеоритах.

Важнейшими природными соединениями железа являются: магнитный железняк или магнетит Fe_3O_4 , красный железняк или гематит Fe_2O_3 , бурый железняк $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, железный колчедан или пирит FeS_2 , железный шпат или сидерит FeCO_3 . Кроме того, железо встречается как примесь во многих горных породах, например в граните, грунтовых водах и в воде рек, озер и морей.

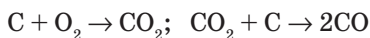
Железо играет важную роль в растительных и животных организмах. Оно входит в состав гемоглобина крови.

ЖЕЛЕЗО — ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

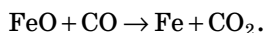
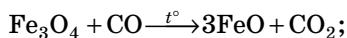
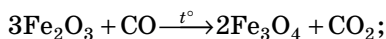
Получение железа и его сплавов

В промышленности железо получают из железной руды путем восстановления содержащихся в нем оксидов железа оксидом углерода (II). Восстановление производится в специальной высокой печи, которая называется доменной печью (рис. 11.1).

Сверху в доменную печь загружают кокс, железную руду и карбонаты кальция и магния. Снизу продувают воздух (иногда обогащенный кислородом). В результате реакций:

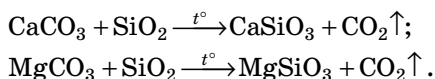


в нижней части доменной печи образуется оксид углерода (II), который поднимается вверх и восстанавливает железную руду. Восстановление протекает ступенчато:



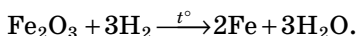
Так как в той части доменной печи, где протекает последняя реакция, температура выше температуры плавления железа, железо выделяется в жидком состоянии. В жидком железе растворяются углерод и некоторые другие элементы (например, сера и фосфор), которые содержатся в руде и коксе. В результате образуется сплав железа с углеродом, который называется *чугуном*.

В железной руде всегда содержится примесь оксида кремния (IV) (песок) и различных силикатов. В доменной печи они вступают в реакцию с карбонатами кальция и магния:



Смесь образовавшихся силикатов кальция и магния (шлак) также находится в жидком состоянии и не смешивается с чугуном. Жидкие чугун и шлак стекают в нижнюю часть доменной печи, причем из-за большей плотности чугун располагается под шлаком. В нижней части печи имеются специальные отверстия, через которые периодически выпускают чугун и шлак.

Очень чистое железо, не содержащее углерода, получают восстановлением соединений железа водородом при нагревании:



Физические свойства

Железо — пластичный металл серебристо-белого цвета. Его плотность составляет $7,87 \text{ г/см}^3$, т. е. более 5, поэтому железо относится к тяжелым металлам. Температура плавления 1539°C . На механические свойства железа сильно влияет присутствие примесей, например углерода. Железо, содержащее примеси, более твердое.

Железо имеет особые магнитные свойства: оно способно намагничиваться под действием внешнего магнитного поля. Вещества, имеющие такие магнитные свойства, называют *ферромагнитными веществами*, или *ферромагнетиками*. Другим примером ферромагнетика является магнетит Fe_3O_4 .

Железо существует в нескольких аллотропных модификациях. При температуре ниже 770°C устойчива кристаллическая модификация железа, которая называется α -железом. Эта модификация имеет ферромагнитные свойства и более высокую пластичность, чем другие модификации. Выше 770°C устойчива другая кристаллическая модификация — γ -железо, которое не ферромагнитно и имеет

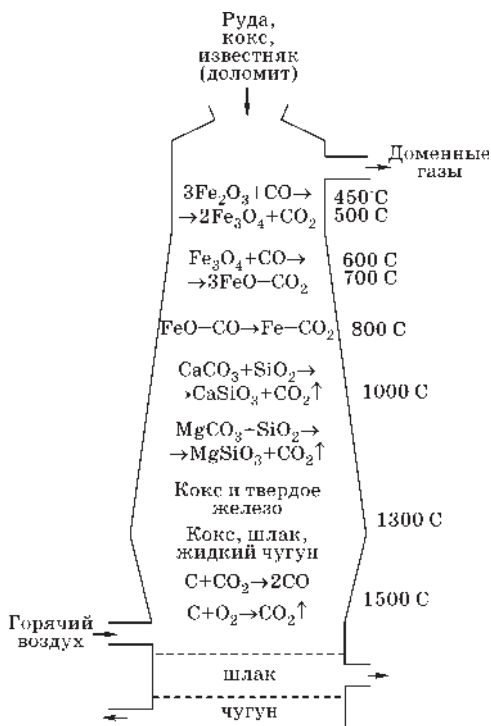


Рис. 11.1
Доменная печь

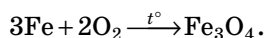
более высокую твердость. У α -железа и γ -железа разная кристаллическая структура: атомы железа по-разному расположены в кристаллической решетке.

Если железо нагреть до температуры выше 770°C , а затем очень быстро охладить (например, опустить в воду или масло), то атомы железа не успевают образовать структуру α -железа, т. е. сохраняются структура и физические свойства (например, высокая твердость) γ -железа. Такой процесс называется закалкой стали, а полученная сталь — закаленной. Если закаленную сталь медленно нагревать до температуры не выше 770°C , то γ -железо превращается в более пластичное α -железо. Такой процесс называется отпуском стали. Отпуск стали нужен для того, чтобы изделие из нее можно было легко обрабатывать.

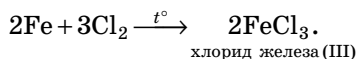
Химические свойства

Железо — металл средней химической активности.

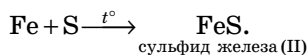
При нагревании в атмосфере кислорода или на воздухе железо сгорает с образованием окалины, состав которой такой же, как природного магнетита Fe_3O_4 :



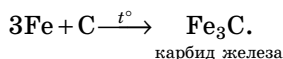
При нагревании железо также легко реагирует с галогенами. Например, если железную проволоку нагреть и внести в атмосферу хлора, то железо будет гореть в хлоре:



При высокой температуре железо реагирует с серой. Эта реакция экзотермическая, поэтому смесь порошков железа и серы необходимо нагревать только для начала реакции, затем реакция поддерживается за счет выделения тепла:



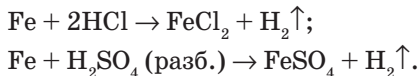
При нагревании железо реагирует также с углеродом:



Во влажном воздухе железо постепенно окисляется — ржавеет:



Так как железо находится в ряду напряжений металлов слева от водорода, оно реагирует с соляной и разбавленной серной кислотами и окисляется до степени окисления +2:

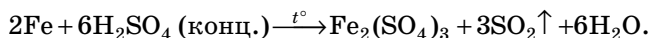


Железо реагирует также с разбавленной азотной кислотой, но водород при этом не выделяется. В этой реакции железо окисляется до степени окисления +3:

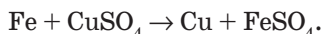


Под действием концентрированной серной или азотной кислоты при обычной температуре происходит пассивирование железа, поэтому для транспортировки

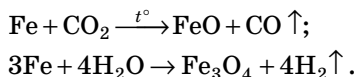
серной кислоты можно использовать стальные цистерны. Но при нагревании железо реагирует с концентрированной серной кислотой, окисляясь до степени окисления +3:



Железо вытесняет менее активные металлы (расположенные правее железа в ряду напряжений) из растворов их солей, при этом железо окисляется до степени окисления +2. Например,



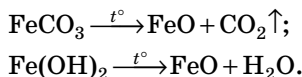
При высоких температурах железо может восстанавливать некоторые оксиды. Например, при действии углекислого газа или паров воды на железо при высоких температурах происходят реакции:



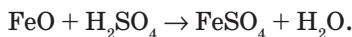
СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Соединения железа (II)

Оксид железа (II) FeO представляет собой твердое вещество черного цвета, нерастворимое в воде. Его получают разложением карбоната железа (II) или гидроксида железа (II) при нагревании без доступа воздуха:



Оксид железа (II) — основной оксид, он реагирует с кислотами:

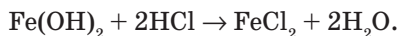


Оксиду железа (II) соответствует гидроксид железа (II), который получают действием щелочи на растворы солей железа (II):

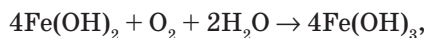


при этом гидроксид железа (II) выделяется в виде светло-зеленого студенистого осадка.

Гидроксид железа (II) взаимодействует с кислотами:

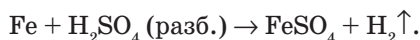


На воздухе гидроксид железа (II) легко окисляется до гидроксида железа (III):



поэтому чистый гидроксид железа (II) можно получить только при проведении реакции обмена в инертной атмосфере (без доступа воздуха).

Соли железа (II) образуются при взаимодействии металлического железа с разбавленными кислотами, кроме азотной:



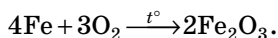
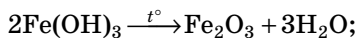
Соли железа (II) легко окисляются, превращаясь в соли железа (III), например:



поэтому в лаборатории соли железа (II) используют как восстановители. Типичная соль железа (II) — железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, образующий светло-зеленые кристаллы.

Соединения железа (III)

Оксид железа (III) Fe_2O_3 представляет собой твердое вещество красно-бурого цвета, нерастворимое в воде. Его получают разложением гидроксида железа (III) при нагревании или окислением мелкодисперсного порошка железа:

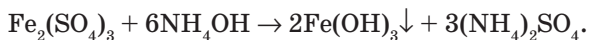


Температура не должна быть очень высокой, так как при высокой температуре образуется Fe_3O_4 , а не Fe_2O_3 .

Смешанный оксид железа Fe_3O_4 — твердое вещество черного цвета, нерастворимое в воде, имеющее ферромагнитные свойства. Fe_3O_4 растворяется в кислотах с образованием одновременно солей железа (II) и железа (III):

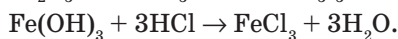
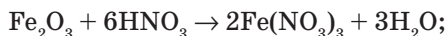


Оксиду железа (III) соответствует гидроксид железа (III), который получают действием щелочи или гидроксида аммония на растворы солей железа (III):

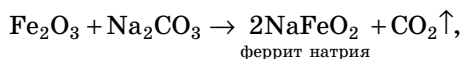


При этом гидроксид железа (III) выделяется в виде красно-бурого студенистого осадка.

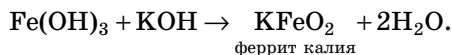
Оксид железа (III) и гидроксид железа (III) реагируют с кислотами:



При сплавлении с содой Na_2CO_3 оксид железа (III) образует соли — ферриты:



а гидроксид железа (III) растворяется в концентрированных растворах щелочей:

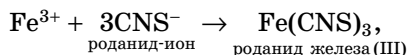


Ферриты являются солями железистой кислоты HFeO_2 . Следовательно, оксид и гидроксид железа (III) проявляют амфотерные свойства с преобладанием основных.

Соли железа (III) в водном растворе гидролизуются значительно сильнее, чем соли железа (II).

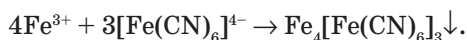
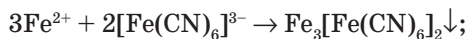
Типичная соль железа (III), которая используется в лаборатории, — железоаммониевые квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Это двойная соль, содержащая два разных катиона.

Ион железа (III) можно определить в растворе при помощи роданид-иона CNS^- (это качественная реакция на ион Fe^{3+}):



в результате которой образуется темно-красный раствор роданида железа (III).

Кроме того, ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} можно различить по реакциям соответственно с гексацианоферрат (III)-ионом $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$ и гексацианоферрат (II)-ионом $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$:



Гексацианоферрат (III)-ион образует синий осадок с ионом железа Fe^{2+} , а гексацианоферрат (II)-ион — синий осадок с ионом Fe^{3+} .

ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И ЕГО СПЛАВОВ

По объему производства железо является главным металлом современной цивилизации. В настоящее время мировое производство стали составляет несколько сотен миллионов тонн. В промышленности используют главным образом сплавы железа, которые называют черными металлами. Производство сплавов железа называется черной металлургией.

Сплавы железа делят на чугун, углеродистые стали и легированные стали.

Чугун отличается от стали более высоким содержанием углерода (массовая доля углерода составляет ~1,7–4,0%). В *углеродистых сталях* массовая доля углерода ~0,3–1,7%.

Для получения стали из чугуна требуется понизить содержание углерода, а также удалить серу и фосфор, которые ухудшают технологические свойства стали. Для этого жидкий чугун частично окисляют кислородом воздуха или добавкой оксидов железа (в виде металлического лома) в мартеновских печах или в конвертерах.

Легированные стали содержат кроме железа другие металлы (легирующие добавки), например хром, никель, марганец, ванадий, молибден, которые придают стали особые свойства. Хром и никель придают ей устойчивость к коррозии, хром повышает твердость, марганец и ванадий придают стали стойкость к удару. Легированные стали получают в электропечах, так как вводимые в них металлы имеют высокие температуры плавления. В настоящее время используется очень много сортов стали со специальными свойствами.

Сталь и чугун используют для производства машин, механизмов, строительных конструкций, транспортных средств, рельсов. Специальные сорта стали используются в электромагнитах и трансформаторах электрического тока.

Оксид железа (III) применяется как минеральный пигмент (коричневого цвета), а также как абразивный материал для полировки оптических поверхностей. Соединения железа со специальными магнитными свойствами (ферриты) находят применение в электротехнике и электронике, а также в производстве магнитофонных лент и других магнитных носителей информации.

Железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ используется в сельском хозяйстве как средство борьбы с болезнями сельскохозяйственных растений. Гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ используется в фото- и кинопромышленности для получения цветного изображения.

Соединения железа используются в медицинских препаратах как средство против малокровия (анемии).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите электронную и графическую электронную формулы атома железа.
2. В каком виде железо встречается в природе? Назовите главные руды железа.
3. Что такое чугун и сталь? Как их получают? Почему при выплавке в доменной печи получается не чистое железо, а чугун?
4. Как получают чистое железо в лаборатории?
5. Каковы физические свойства железа? Какое специфическое свойство железа отличает его от других металлов?
6. Напишите уравнения реакций (если эти реакции возможны) металлического железа с соляной кислотой, раствором сульфата меди (II), разбавленными серной и азотной кислотами, а также с концентрированными серной и азотной кислотами (на холоду и при нагревании).
7. С помощью каких реакций можно отличить ион железа (III) от иона железа (II)? Приведите примеры.
8. Назовите главные области применения металлического железа и его сплавов.
9. Закончите уравнения реакций.
 - а) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HCl} \rightarrow \dots$;
 - б) $\text{FeSO}_4 + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \dots$;
 - в) $\text{FeCl}_3 + \text{KCNS} \rightarrow \dots$;
 - г) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \dots$

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕМЕТАЛЛОВ. ВОДОРОД

12.1. НЕМЕТАЛЛЫ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

ПОЛОЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ И СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Неметаллы находятся только в главных подгруппах в конце малых и больших периодов. Число неметаллов (22 элемента) значительно меньше, чем число металлов. Точную границу между металлами и неметаллами провести нельзя. Есть элементы, которые имеют свойства и неметаллов и металлов, например германий $_{32}\text{Ge}$, сурьма $_{51}\text{Sb}$, кремний $_{14}\text{Si}$. Приблизительная граница между металлами и неметаллами проходит среди главных подгрупп между $_4\text{Be}$ и $_5\text{B}$, $_{13}\text{Al}$ и $_{14}\text{Si}$, $_{32}\text{Ge}$ и $_{33}\text{As}$, $_{51}\text{Sb}$ и $_{52}\text{Te}$ (рис. 12.1).

Водород и гелий являются s -элементами, все остальные неметаллы — p -элементами. В атомах активных неметаллов заполнение электронами внешнего уровня близко к максимальному, а радиусы атомов — минимальные среди элементов данного периода.

Атомы неметаллов могут принимать и отдавать электроны. Чем правее и выше в периодической системе находится неметалл, тем больше его энергия ионизации и тем больше энергия сродства к электрону. Легче всего присоединяет электрон фтор, поэтому он является самым электроотрицательным элементом. У остальных неметаллов электроотрицательность, как и способность принимать электрон, уменьшается в следующем порядке: $\text{O} > \text{Cl} > \text{N} > \text{S} > \text{C} > \text{P} > \text{H} > \text{Si}$ (см. табл. 4.6).

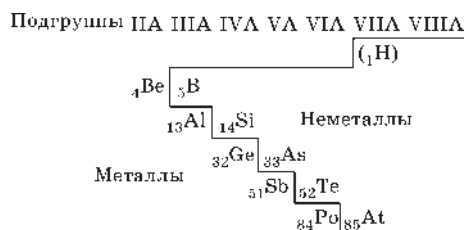


Рис. 12.1

Положение неметаллов в периодической системе

НЕМЕТАЛЛЫ — ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Строение и физические свойства

При нормальных условиях неметаллы водород, фтор, хлор, кислород, азот, гелий, неон, аргон, криптон, ксенон являются газами, бром — жидкостью, а бор,

углерод, кремний, фосфор, мышьяк, сера, селен, теллур, иод — твердыми веществами. Семь неметаллов при нормальных условиях имеют двухатомные молекулы. Молекулы инертных газов (гелий, аргон, неон, криптон, ксенон) состоят из одного атома. Остальные неметаллы образуют более крупные молекулы, состоящие из большего числа атомов (например, P_4 , S_8), или имеют атомные кристаллические решетки (например, углерод, кремний). В отличие от металлов, большинство неметаллов в виде простых веществ имеют низкую электропроводность, которая возрастает при повышении температуры; некоторые из них (например, сера) являются типичными изоляторами. Неметаллы, которые расположены в периодической системе около границы с металлами, имеют более высокую электропроводность (например, углерод в виде графита), некоторые из них являются полупроводниками (кремний).

Химические свойства

В виде простых веществ неметаллы, за исключением фтора, могут проявлять свойства как окислителей, так и восстановителей. Окислительные свойства неметаллов усиливаются в периодах слева направо, а в подгруппах — снизу вверх. Фтор в виде простого вещества проявляет только окислительные свойства. Даже кислород в соединении со фтором (OF_2) имеет положительную степень окисления (+2). Окислительные свойства неметаллов лучше всего проявляются в реакциях с металлами.

Восстановительные свойства неметаллов изменяются в обратном направлении: усиливаются в периодах справа налево, а в подгруппах — сверху вниз.

СОЕДИНЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

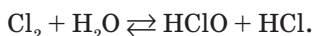
За исключением фтора, неметаллы могут проявлять как положительные, так и отрицательные степени окисления (в соединениях с металлами). В отрицательных степенях окисления самые активные неметаллы могут образовывать ионную связь, а в положительных степенях окисления — только ковалентную связь с другими элементами. В соединениях с типичными металлами типичные неметаллы образуют ионную связь (например, хлорид натрия, сульфид кальция). При взаимодействии друг с другом неметаллы образуют соединения с полярной ковалентной связью (если соединяются разные неметаллы, например, H_2O , HCl , NH_3) или с неполярной ковалентной связью (если соединяются одинаковые атомы, например, образуются молекулы H_2 , O_2 , Cl_2 , S_8).

С водородом неметаллы образуют летучие (имеющие низкую температуру кипения) водородные соединения, например HF , HCl , HBr , HI , H_2O , H_2S , NH_3 , CH_4 . При растворении в воде водородные соединения галогенов (фтора, хлора, брома, иода), а также серы и некоторых других элементов образуют кислоты. При растворении в воде аммиака NH_3 образуется раствор, в котором находится слабое основание гидроксид аммония NH_4OH .

С кислородом неметаллы образуют, как правило, кислотные оксиды (ангидриды кислот), при этом неметаллы могут проявлять максимальную или более низкую положительную степень окисления (например, SO_3 , SO_2 , Cl_2O_7 , Cl_2O). Химическая связь в таких оксидах — ковалентная, а структура оксидов типичных неметаллов — молекулярная. Они имеют низкие температуры кипения, некоторые из них при обычной температуре находятся в газообразном состоянии (NO , CO_2 , SO_2).

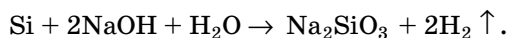
Из двух кислородсодержащих кислот одного неметалла наиболее сильна та, в которой неметалл проявляет максимальную степень окисления. Например, серная кислота H_2SO_4 сильнее сернистой H_2SO_3 , азотная кислота HNO_3 сильнее азотистой HNO_2 .

Некоторые неметаллы реагируют с водой или раствором щелочи. При этом образуется кислородное соединение, в котором неметалл имеет положительную степень окисления, и водородное соединение, в котором неметалл имеет отрицательную степень окисления. Например:



Эта реакция обратимая.

Если водородное соединение неметалла неустойчиво, вместо него выделяется водород, например:



Эта реакция необратимая.

Из-за высокой химической активности большинство неметаллов встречаются в природе в виде соединений с другими элементами. В виде простых веществ находятся лишь кислород, азот, инертные газы, иногда — сера, углерод.

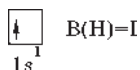
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие элементы относятся к неметаллам?
2. Где в периодической системе находятся неметаллы?
3. Что вы знаете об особенностях электронного строения атомов неметаллов?
4. Какие физические свойства имеют простые вещества неметаллы? Чем они отличаются от физических свойств металлов?
5. Расскажите о характеристике химической связи и строении простых веществ неметаллов.
6. Расскажите об окислительно-восстановительных свойствах простых веществ неметаллов. Как эти свойства связаны с электронным строением атомов неметаллов?
7. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства простых веществ неметаллов: а) в периодах; б) в главных подгруппах?
8. Каковы физические и химические свойства соединений неметаллов с водородом?
9. Расскажите о физических и химических свойствах соединений неметаллов с кислородом.
10. В каком виде неметаллы могут находиться в природе?

12.2. ВОДОРОД

Положение в периодической системе и строение атома

Водород — первый элемент в периодической системе Д. И. Менделеева. Водород находится в первом периоде, I (VII) группе, главной подгруппе. Электронная конфигурация атома водорода $1s^1$, графическая электронная формула:



Водород — *s*-элемент, неметалл. Валентность водорода постоянна и равна I. В соединениях водород может проявлять степень окисления +1 (например, HCl) и –1 (например, NaH).

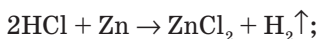
Нахождение в природе

Водород — один из самых распространенных элементов на Земле. Его массовая доля в земной коре около 1%, а доля атомов водорода от общего числа атомов 17%. Это самый распространенный элемент во Вселенной (около 90% всех атомов). Самое распространенное соединение водорода — вода, в которой массовая доля водорода 11,1%. Кроме того, водород входит в состав органических веществ, которые содержатся в организмах животных и растений, а также находится в каменном угле, торфе, нефти, сланцах и природном газе.

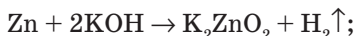
Получение

В лаборатории водород получают различными способами:

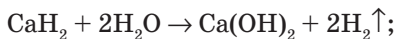
1) действием наиболее электроположительных металлов на разбавленные растворы кислот:



2) действием металлического цинка или алюминия на щелочь:

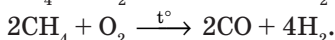
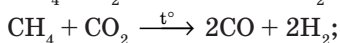
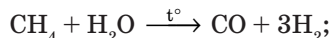


3) взаимодействием гидридов щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



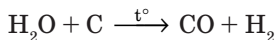
4) электролизом водного раствора NaOH или KOH (см. п. 8.6).

В промышленности водород получают главным образом из метана CH_4 — главной составной части природного газа, а также из водяного газа. В случае метана используются реакции:

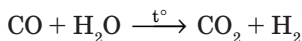


Эти реакции идут при высоких температурах в присутствии катализаторов.

В случае водяного газа процесс состоит из двух стадий:



(получение водяного газа) и



(конверсия оксида углерода (II) в присутствии катализатора Fe_2O_3). Затем отделяют углекислый газ растворением его в воде под давлением.

Физические свойства

При нормальных условиях водород — это газ без цвета и запаха, малорастворимый в воде, состоящий из двухатомных молекул H_2 . Водород — самый легкий газ: он в 14,5 раз легче воздуха.

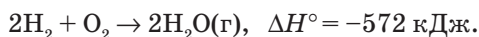
Температура плавления водорода -259°C , температура кипения -253°C . При давлениях в несколько миллионов раз больше атмосферного водород переходит в металлическое состояние, т. е. образует металлическую кристаллическую решетку.

Кроме легкого изотопа водорода (протия) ${}^1_1\text{H}$, известны еще два его изотопа: ${}^2_1\text{H}$ или дейтерий (${}^2\text{D}$) и ${}^3_1\text{H}$ или тритий (${}^3\text{T}$). Дейтерий — стабильный изотоп, который находится в природе в виде примеси к легкому водороду (0,016 от общего количества атомов водорода). Тритий получают искусственно в ядерных реакторах. Небольшие количества трития образуются в верхних слоях атмосферы под действием солнечной радиации. Тритий — нестабильный изотоп, он быстро распадается.

Химические свойства

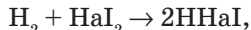
При комнатной температуре водород — не очень активное вещество. Но при нагревании или в присутствии катализатора он легко реагирует со многими простыми и сложными веществами.

Реакции с неметаллами. В реакциях с неметаллами водород проявляет восстановительные свойства. Смесь двух объемов водорода с одним объемом кислорода (гремучий газ) при комнатной температуре может сохраняться очень долго. Но если ее зажечь, то происходит взрыв. Эта реакция сопровождается большим выделением энергии:



В присутствии катализатора реакция может протекать при комнатной температуре.

С галогенами (HaI) водород реагирует по схеме

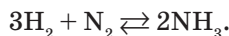


но для разных галогенов эта реакция протекает при различных условиях (см. п. 13.2).

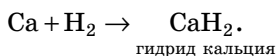
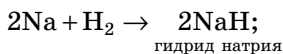
С серой водород реагирует при нагревании, эта реакция обратимая:



В присутствии катализатора при высоких температурах и давлении водород реагирует с азотом (см. п. 15.2):



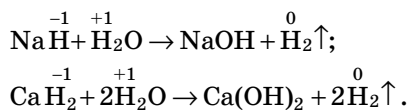
Реакция с металлами. При взаимодействии водорода со щелочными и щелочноземельными металлами образуются гидриды этих металлов, в которых водород имеет степень окисления -1 :



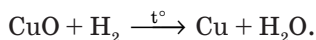
В этих реакциях водород проявляет *окислительные свойства*.

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой кристаллические вещества, в решетке которых находятся катионы металла и анионы водорода H^- . Это указывает на сходство водорода с галогенами, которые образуют анионы HaI^- .

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов реагируют с водой, при этом водород в степени окисления +1 восстанавливается, а водород в степени окисления –1 окисляется:



Реакции со сложными веществами. При нагревании водород восстанавливает неактивные и малоактивные металлы из их оксидов:



Водород особенно активен в атомарном состоянии. В отличие от молекулярного водорода H_2 , атомарный водород H уже при комнатной температуре восстанавливает металлы из их оксидов, реагирует с молекулярным кислородом, серой, фосфором, мышьяком.

Атомарный водород образуется при действии электрического разряда на молекулярный водород. Часть молекул H_2 диссоциирует (разделяется) на атомы, которые не сразу соединяются в молекулы.

Атомарный водород образуется также в первый момент выделения водорода в реакциях замещения, например, при действии кислоты на активный металл. Затем атомы водорода соединяются в молекулы. Поэтому водород в момент выделения имеет более высокую химическую активность и более сильные восстановительные свойства, чем обычный водород.

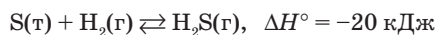
Применение

В химической промышленности водород используют для синтеза аммиака NH_3 , из которого получают азотные удобрения, хлороводорода HCl , метанола CH_3OH , а также для реакций гидрогенизации — присоединения водорода к молекулам различных веществ. Водород вместе с кислородом используют для получения высоких температур (до 2500°C), которые требуются для сварки и резки металлов, обработки материалов с высокой температурой плавления (например, кварца). В металлургии водород применяется для восстановления некоторых металлов из их соединений (например, вольфрама для производства нитей электрических ламп).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Определите возможные степени окисления водорода на основании строения его атома.
2. Почему водород помещают и в I, и в VII группу периодической системы?
3. В каком виде водород находится в природе?
4. Два аэростата одинакового объема наполнены при одинаковых условиях: один — водородом, другой — гелием. В каком случае подъемная сила аэростата будет больше?
5. Какими способами получают водород в лаборатории и промышленности? Напишите уравнения реакций.
6. Расскажите о химических свойствах водорода. Напишите уравнения реакций.
7. Что такое гидриды металлов? Как их получают? Приведите примеры, напишите уравнения реакций.

8. В какую сторону должно сместиться равновесие



при повышении температуры?

9. В трех пробирках находятся водород, азот и кислород. Как узнать, в какой из них находится водород?

10. Назовите основные области применения водорода.

12.3. ВОДА

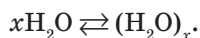
Нахождение в природе

Запасы свободной воды на Земле составляют 1,4 млрд км³. Приблизительно такое же количество воды находится в осадочных и кристаллических породах в физически и химически связанном состоянии. В организмах животных и растений содержится более 50% воды (по массе). Вода покрывает около 71% поверхности Земли. В природе абсолютно чистой воды нет, вода всегда содержит примеси. 98% природной воды содержит слишком много солей; такую воду нельзя использовать для питья, орошения, технических целей. Остальные 2% — это пресная вода (содержащая мало солей). Пресная вода распределена на Земле неравномерно. Большая часть ее находится в полярных льдах. Пресная вода, которую можно использовать для практических целей, — это только 0,007% всей природной воды. Эта вода распределена неравномерно — во многих регионах мало пресной воды. Таким образом, существует проблема пресной воды на планете.

Для очистки воды от избытка солей используют специальные аппараты — опреснители. Чистую (дистиллированную) воду получают методом перегонки (дистилляции). Чтобы получить воду высокой степени чистоты, дистилляцию повторяют в аппаратах, сделанных из химически малоактивных материалов (например, кварца или золота).

Строение молекулы и физические свойства

Строение молекулы воды показано на рисунке 12.2. Угол между связями Н–О равен 104,5°, что указывает на sp^3 -гибридизацию валентных орбиталей в атоме кислорода. Связи Н–О сильно полярны (длина диполя 0,039 нм). Поэтому вода является полярным растворителем, в котором электролиты диссоциируют на ионы. В жидком состоянии молекулы воды образуют между собой водородные связи, поэтому в жидкой воде существуют ассоциаты из нескольких молекул: $(\text{H}_2\text{O})_x$. Образование таких ассоциатов — равновесный процесс:



При повышении температуры равновесие смещается влево, т. е. все больше ассоциатов диссоциирует. В виде пара вода состоит из отдельных молекул.

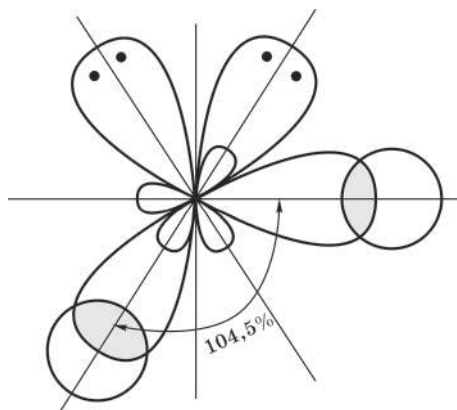


Рис. 12.2

Строение молекулы воды

Для разрыва водородных связей требуется энергия, поэтому вода кипит при более высокой температуре, чем водородные соединения элементов, которые являются аналогами кислорода, например H_2S (молекулы H_2S не образуют между собой водородных связей).

Чистая вода бесцветна в тонком слое и имеет слабый голубой цвет в толстом слое. Температура плавления воды 0°C , температура кипения 100°C . Максимальную плотность вода имеет при 4°C (1 г/см^3). Вода плохо проводит тепло. Чистая вода имеет очень низкую электропроводность.

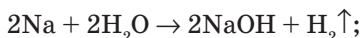
Вода обладает многими особыми (аномальными) свойствами. Плотность твердой воды (льда) $0,92 \text{ г/см}^3$, т. е. меньше, чем у жидкой воды. У воды теплоемкость больше, чем у всех других твердых и жидких веществ. Вода имеет высокую скрытую теплоту испарения.

Многие из особых свойств воды имеют большое значение в природе. За счет меньшей плотности лед плавает на поверхности жидкой воды и защищает реки, озера и моря от дальнейшего переохлаждения. Этому же помогает и низкая теплопроводность жидкой воды, а также ее высокая теплоемкость. Когда зимой вода охлаждается до $+4^\circ\text{C}$, она опускается на дно, а более холодная вода, с температурой 0°C , остается подо льдом и не перемешивается с остальной водой, поэтому остальная вода не охлаждается и не замерзает. Это очень важно для живущих в воде растений и животных.

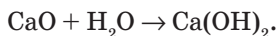
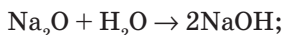
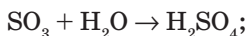
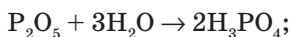
Большая теплота испарения воды приводит к тому, что 20% тепла, которое Земля получает от Солнца, тратится на испарение воды, а затем выделяется в другом месте, где происходит конденсация пара. Вода морей и океанов накапливает тепло летом и отдает его зимой, а морские течения переносят воду из одних регионов в другие. Таким образом, присутствие воды делает климат на Земле более мягким.

Химические свойства

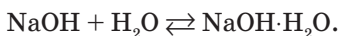
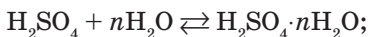
Вода — химически активное вещество. При комнатной температуре она взаимодействует со щелочными и щелочноземельными металлами:



Вода реагирует со многими кислотными оксидами, а также с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, например:



В растворе вода образует со многими соединениями гидраты:



В некоторых случаях эти гидраты настолько устойчивы, что при выпаривании выделяются из него в виде кристаллогидратов, например: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Некоторые соли в результате обменной реакции с водой гидролизуются (см. п. 7.7).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Почему существует проблема пресной воды?
2. Что такое дистиллированная вода? Как получают очень чистую воду?
3. Расскажите о строении молекулы и физических свойствах воды. Какие свойства воды аномальные?
4. Расскажите о химических свойствах воды. Напишите уравнения реакций.

12.4. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Кроме воды, водород образует с кислородом еще одно соединение — пероксид водорода H_2O_2 . Это соединение получают действием разбавленной серной кислоты на пероксид бария BaO_2 :

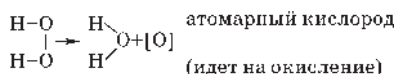


Очень небольшие количества H_2O_2 содержатся в атмосфере, а также в соке некоторых растений. H_2O_2 образуется в пламени при горении водорода, но разлагается при охлаждении продуктов горения.

Строение молекулы H_2O_2 показано на рисунке 12.3. В молекуле H_2O_2 имеется группа из двух атомов кислорода $-\text{O}-\text{O}-$ (пероксидная группа).

Чистый пероксид водорода — это сиропообразная бесцветная жидкость с плотностью $1,5 \text{ г/см}^3$, которая смешивается с водой в любых соотношениях. Концентрированный H_2O_2 — неустойчивое вещество, которое легко разлагается на воду и кислород, так как связь $-\text{O}-\text{O}-$ непрочная. Разложение H_2O_2 ускоряется на свету или при нагревании, а также в присутствии катализаторов (например, соли меди, щелочи, MnO_2). Поэтому растворы пероксида водорода следует хранить в холодном месте в темноте. Разбавленные растворы H_2O_2 более устойчивы. Такие растворы имеют характерный «металлический» вкус.

Пероксид водорода может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства. Чаще всего он выполняет роль сильного окислителя. Реакции, в которых H_2O_2 проявляет окислительные свойства, можно представить схемой



Например:

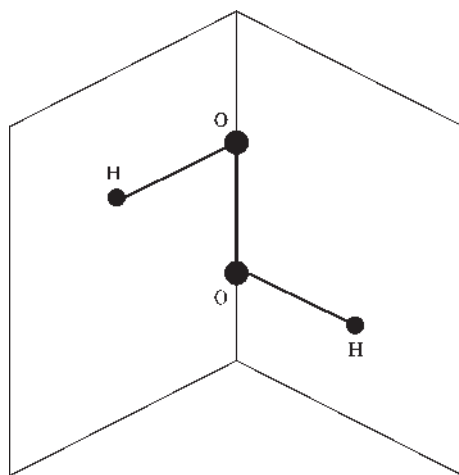
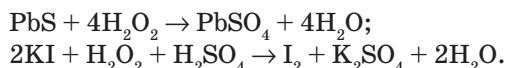
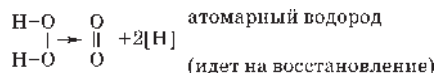


Рис. 12.3

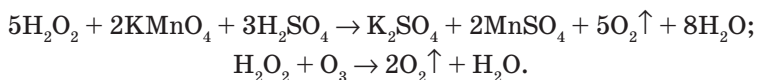
Строение молекулы пероксида водорода

При действии безводного H_2O_2 или его концентрированных растворов на бумагу, древесные опилки и другие органические материалы эти вещества загораются. Концентрированные растворы пероксида водорода вызывают ожоги кожи, поэтому работать с H_2O_2 нужно осторожно.

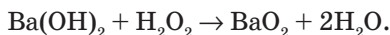
Реакции, в которых пероксид водорода проявляет *восстановительные свойства*, можно представить схемой



Восстановительные свойства пероксида водорода проявляются в реакциях с наиболее сильными окислителями, такими как перманганат-ион MnO_4^- или дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в кислой среде, а также озон O_3 . Например:



H_2O_2 имеет очень слабые кислотные свойства. Пероксиду водорода как кислоте соответствуют пероксиды металлов, которые можно рассматривать как соли H_2O_2 . Например:



Так же, как в молекулах H_2O_2 , в структуре пероксидов имеется пероксидная группа $-\text{O}-\text{O}-$, поэтому пероксид бария BaO_2 имеет строение:



Степень окисления кислорода в пероксиде водорода и пероксидах металлов равна -1 . Этим пероксиды отличаются от обычных оксидов, в которых степень окисления кислорода -2 .

Разбавленный раствор, в котором массовая доля H_2O_2 3%, используют в медицине для дезинфекции ран.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какое строение имеет молекула пероксида водорода?
2. Определите валентность и степень окисления кислорода в пероксиде водорода.
3. Как получают пероксид водорода?
4. Расскажите об окислительно-восстановительных свойствах пероксида водорода.
5. Напишите уравнение реакции разложения H_2O_2 . К какому типу окислительно-восстановительных реакций она относится?
6. Почему пероксид водорода и его растворы надо хранить в холодном месте и в темноте?
7. Расскажите о применении пероксида водорода. На каких свойствах этого вещества основано его применение?
8. Напишите полные уравнения реакций, соответствующих схемам:
 - а) $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$;
 - б) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \dots$;
 - в) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$

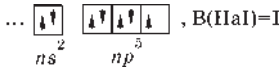
ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ VII ГРУППЫ

13.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Положение в периодической системе и строение атомов

Элементы фтор ${}^9\text{F}$, хлор ${}^{17}\text{Cl}$, бром ${}^{35}\text{Br}$, иод ${}^{53}\text{I}$, астат ${}^{85}\text{At}$ составляют главную подгруппу VII группы периодической системы. Все элементы этой подгруппы имеют общее название галогены, что значит «дающие соли». Галогены — типичные p -элементы, неметаллы.

Электронная формула валентного уровня атомов галогенов имеет вид $\dots ns^2np^5$, где n — номер периода, в котором находится галоген. Графическая электронная формула



показывает, что атомы галогенов имеют в основном состоянии один свободный электрон, что соответствует валентности I.

Можно легко показать, что для всех галогенов, кроме фтора, возможны и другие валентные состояния, которые получаются путем распаривания электронных пар s - и p -электронов. Фтор проявляет только валентность I, а другие галогены проявляют в своих соединениях валентность I, III, V, VII.

Имея высокие значения ОЭО, атомы галогенов легко присоединяют к себе электрон, проявляя отрицательную степень окисления -1 .

Все галогены, за исключением фтора, имеют в соединениях с другими элементами также положительные степени окисления: $+1$, $+3$, $+5$ и $+7$.

Некоторые характеристики атомов галогенов приведены в таблице 13.1.

Таблица 13.1

Некоторые характеристики атомов элементов
главной подгруппы VII группы

Элемент	Символ	Электронная конфигурация валентного уровня	Радиус атома, нм	Энергия сродства к электрону, эВ	ОЭО
Фтор	${}^9\text{F}$	$\dots 2s^2 2p^5$	0,073	3,448	4,0
Хлор	${}^{17}\text{Cl}$	$\dots 3s^2 3p^5$	0,099	3,614	3,1
Бром	${}^{35}\text{Br}$	$\dots 4s^2 4p^5$	0,114	3,370	2,8
Иод	${}^{53}\text{I}$	$\dots 5s^2 5p^5$	0,133	3,080	2,5

Если галогены — простые вещества — типичные окислители, то галогенид-ионы NaI^- (где NaI — галоген) обладают восстановительными свойствами, причем в ряду F^- , Cl^- , Br^- , I^- восстановительные свойства усиливаются от F^- к I^- .

Нахождение в природе

Галогены — химически активные элементы, поэтому в природе встречаются только в виде соединений. Из галогенов наибольшее распространение в земной коре имеют фтор и хлор. Главные соединения фтора: CaF_2 — плавиковый шпат (флюорит), Na_3AlF_6 — криолит. Фтор входит также в состав апатитов: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с примесью CaF_2 и CaCl_2 . Хлор образует в природе большие количества минералов: каменная соль — NaCl , сильвинит — $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$, карналлит — $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. Ион хлора Cl^- в составе хлорида натрия содержится в воде океанов и морей. Бром и иод в виде солей щелочных металлов входят в состав минералов, содержащих хлор. Соединения брома и иода содержатся в воде некоторых морей и озер, а также входят в состав ряда морских водорослей.

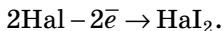
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое галогены? Перечислите элементы, которые составляют подгруппу галогенов.
2. Какие валентные состояния возможны для галогенов и почему?
3. В каком виде встречаются галогены в природе? Назовите важнейшие соединения фтора, хлора, брома и иода в природе.

13.2. ГАЛОГЕНЫ — ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

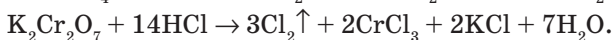
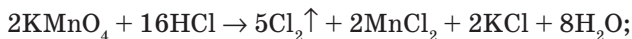
Получение

В основе получения всех галогенов лежит процесс окисления галогенид-иона:



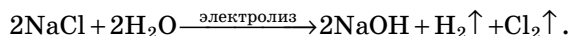
Фтор получают только в промышленности электролизом его соединений. В настоящее время фтор получают электролизом расплава $\text{KF} + 2\text{HF}$ при температуре 70°C . На никелевом катоде выделяется водород H_2 , на угольном аноде — фтор F_2 .

Хлор в лаборатории получают при действии различных окислителей на раствор концентрированной хлороводородной кислоты, например:

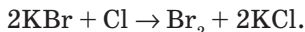


Можно использовать и другие окислители, такие как PbO_2 , MnO_2 , KClO_3 .

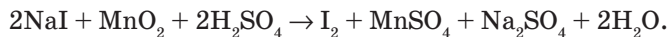
В промышленности хлор получают в значительных количествах электролизом расплавов или растворов хлоридов. Схему электролиза концентрированного раствора и расплава хлорида натрия см. в п. 8.6. В результате электролиза хлор выделяется на аноде:



Бром получают главным образом замещением его в бромиде хлором:



Иод в промышленности и в лаборатории получают действием окислителей на иодид натрия — главный природный источник иода:



Физические свойства

Молекулы галогенов двухатомны.

Физические свойства галогенов приведены в таблице 13.2. При переходе от фтора к иоду возрастают температуры плавления и кипения и соответственно изменяется агрегатное состояние при обычной температуре: F_2 , Cl_2 — газы, Br_2 — жидкость, I_2 — твердое кристаллическое вещество. Для иода характерно явление сублимации (возгонка) — переход из твердого непосредственно в газообразное состояние.

Таблица 13.2

Физические свойства галогенов

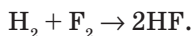
Галоген	Агрегатное состояние	Цвет	Растворимость	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{дис}}, \text{кДж/моль}$
F_2	Газ	Светло-желтый	Разлагает воду	–187	–223	159
Cl_2	Газ	Желто-зеленый	В воде, спирте, эфире	–34,6	–101,6	243
Br_2	Жидкость	Темно-красная	В воде, спирте, эфире	58,7	–7,3	193
I_2	Твердое вещество	Серовато-черное	Плохо в воде, хорошо — в спирте, эфире	184	113,5	151

Все галогены имеют резкий неприятный запах, ядовиты. Галогены по-разному растворяются в воде и органических растворителях. Фтор не может быть растворен в воде, так как разлагает ее. Хлор и бром растворяются в воде, а также в спирте, эфире. Иод плохо растворяется в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях: спирте, эфире и др.

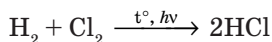
Химические свойства

Галогены — типичные неметаллы, характеризующиеся сильными окислительными свойствами. Как известно, в подгруппе сверху вниз неметаллические свойства ослабевают, значит, в ряду простых веществ F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 окислительные свойства галогенов уменьшаются от F_2 к I_2 . Галогены взаимодействуют почти со всеми простыми веществами — неметаллами и металлами, а также со многими сложными веществами.

Реакции с неметаллами. Реакции галогенов с водородом доказывают ослабление окислительных свойств F_2 к I_2 . Реакция фтора с водородом идет со взрывом при любых условиях:

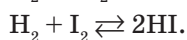
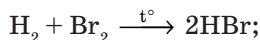


Реакция водорода с хлором

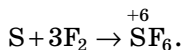


происходит со взрывом при действии солнечного света на смесь газов. Эта же реакция может протекать спокойно при поджигании водорода в струе хлора.

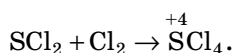
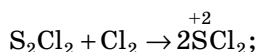
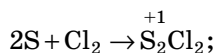
Взаимодействие брома и иода с водородом идет только при нагревании, причем в случае с иодом реакция обратимая:



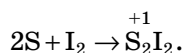
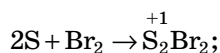
Фтор как самый сильный окислитель из галогенов окисляет серу до состояния максимальной степени окисления (+6):



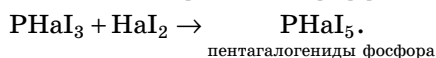
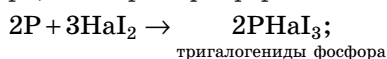
Хлор активно реагирует с серой, образуя ряд хлористых соединений серы, в которых сера имеет переменную степень окисления:



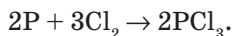
Но если хлор окисляет серу до степени окисления +4, то бром и иод максимально окисляют ее только до степени окисления +1:



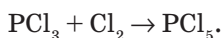
При реакции галогенов с фосфором образуются два типа соединений: три- и пентагалогениды фосфора, в которых фосфор имеет степени окисления +3 и +5:



Тригалогениды фосфора образуются для всех галогенов. Например, фосфор горит в атмосфере хлора и образует трихлорид фосфора:



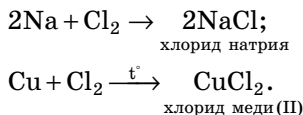
Пентагалогениды фосфора могут образоваться для всех галогенов, кроме иода. Так, при избытке хлора трихлорид легко переходит в пентахлорид фосфора:



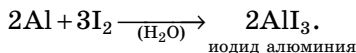
Галогены не взаимодействуют непосредственно с кислородом, азотом и углеродом, но соединения галогенов с этими элементами существуют и их получают косвенным путем. Фтор взаимодействует только с углем, с алмазом реакция не идет.

Реакции с металлами. Галогены энергично реагируют с металлами с образованием галогенидов этих металлов.

Металлы горят в атмосфере газообразных фтора и хлора. Например, хлор окисляет щелочные металлы при обычных условиях, а менее активные металлы, такие как медь и железо, реагируют с хлором лишь при нагревании:

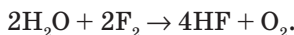


Аналогично протекает реакция и с другими галогенами. При обычных условиях идет реакция иода с цинком и алюминием:

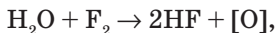


Реакция алюминия с иодом начинается при действии нескольких капель воды, играющей роль катализатора реакции.

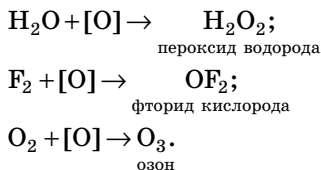
Реакции со сложными веществами. Фтор энергично разлагает воду. Это единственная реакция, в которой вода не является продуктом реакции горения, так как «вода сама горит во фторе»:



Эта реакция особенно интересна тем, что в результате нее образуется соединение фтора с кислородом. Атомарный кислород [O], образующийся в начальный момент реакции



активнее молекулярного кислорода O_2 . При взаимодействии атомарного кислорода с водой, фтором и кислородом образуется целый ряд побочных продуктов:



Практический интерес представляет реакция хлора с водой. При растворении в воде хлор частично взаимодействует с ней, образуя смесь двух кислот:

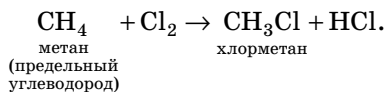


HClO — кислота непрочная, легко разлагается на свету с образованием атомарного кислорода:



Окислительными свойствами атомарного кислорода объясняются отбеливающие и дезинфицирующие свойства хлора в присутствии воды.

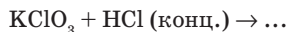
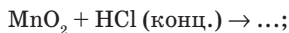
Галогены реагируют с органическими веществами. Например, хлор легко замещает водород в предельных углеводородах (CH_4 и др.):



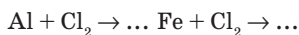
Процесс может продолжаться до полного замещения всех атомов водорода, конечным продуктом является CCl_4 (тетрахлорметан).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какой процесс лежит в основе всех способов получения галогенов?
2. Каким способом получают фтор в промышленности?
3. Закончите уравнения реакций получения хлора:



4. Как изменяется агрегатное состояние галогенов при переходе от F_2 к I_2 ?
5. Как изменяются условия реакции галогенов с водородом при переходе от F_2 к I_2 ?
6. Дайте примеры реакций галогенов с другими неметаллами. Напишите уравнения реакций.
7. Закончите уравнения реакций галогенов с металлами, назовите продукты реакций:



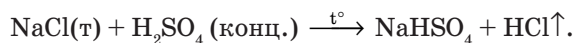
8. Чем отличаются реакции фтора и хлора с водой? Напишите уравнения реакций.

13.3. ХЛОРОВОДОРОД. ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Наибольшее практическое значение из водородных соединений галогенов имеют хлороводород и его водный раствор — хлороводородная (соляная) кислота.

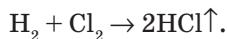
Получение

В лаборатории хлороводород получают действием концентрированной серной кислоты на твердый хлорид натрия, процесс проводят при слабом нагревании:



Растворением хлороводорода в воде получают раствор соляной кислоты.

В промышленности используют синтетический метод. По этому методу хлороводород получается в результате горения водорода в струе хлора:



Для получения раствора соляной кислоты газообразный хлороводород поглощается водой в специальных башнях. В концентрированном растворе HCl , который получают промышленным методом, $\omega(\text{HCl}) = 37\%$.

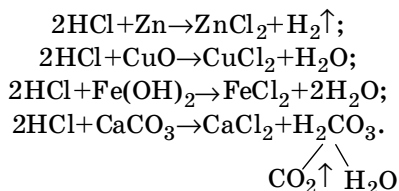
Физические свойства

Хлороводород — бесцветный газ, в 1,3 раза тяжелее воздуха, с резким запахом, вызывает сильное раздражение дыхательных путей. Хлороводород хорошо растворяется в воде (при температуре 0°C в одном объеме воды растворяется до 500 объемов хлороводорода). При растворении в воде хлороводород образует соляную кислоту.

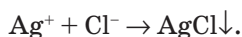
Химические свойства

Соляная кислота относится к сильным кислотам ($\alpha = 92\%$ при $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л).

Соляная кислота имеет все свойства кислот. Она взаимодействует с металлами, основными оксидами, основаниями и солями:



Большинство солей этой кислоты хорошо растворимы в воде, практически нерастворима лишь соль AgCl — хлорид серебра, которая в растворе образует белый творожистый осадок. Для определения иона Cl^- в качественной реакции используется ион Ag^+ :



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Каким способом получают хлороводород в лаборатории?
2. Опишите физические свойства хлороводорода.
3. Какие химические свойства соляной (хлороводородной) кислоты вы знаете? Напишите уравнения.

13.4. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА

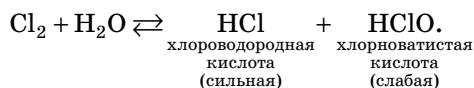
Хлор, подобно другим галогенам, непосредственно не реагирует с кислородом, поэтому и кислородные соединения хлора получают косвенным путем. Кислородные соединения хлора и их названия даны в таблице 13.3.

Таблица 13.3

Кислородные соединения хлора

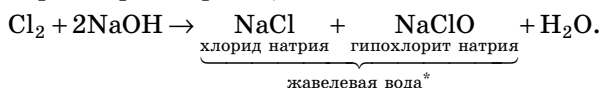
Степень окисления	Оксид		Кислота		Соль	
	формула	название	формула	название	формула	название
+1	Cl_2O	Оксид хлора (I), хлорноватистый ангидрид	HClO	Хлорноватистая	KClO	Гипохлорит калия
+3	—	—	HClO_2	Хлористая	KClO_2	Хлорит калия
+4	ClO_2	Оксид хлора (IV)	—	—	—	—
+5	—	—	HClO_3	Хлорноватая	KClO_3	Хлорат калия (бертолетова соль)
+7	Cl_2O_7	Оксид хлора (VII), хлорный ангидрид	HClO_4	Хлорная	KClO_4	Перхлорат калия

Наибольшее значение имеют реакции хлора с водой и растворами щелочей:



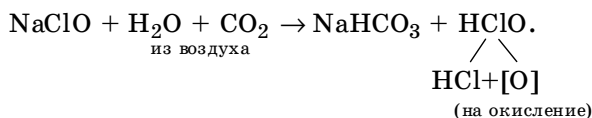
Раствор хлора в воде часто называют *хлорной водой*. Хлорноватистая кислота и ее соли — сильные окислители, так как атом хлора имеет степень окисления +1 и легко присоединяет электроны.

Если хлор взаимодействует с раствором щелочи при комнатной температуре, получается водный раствор, содержащий соли этих кислот:



Жавелевая вода, как и хлорная вода, применяется для отбеливания тканей и бумаги, дезинфекции.

Отбеливающее действие гипохлорита натрия объясняется тем, что хлорноватистая кислота распадается на воздухе с образованием атомарного кислорода:



Практическое значение имеет хлорная (белильная) известь, представляющая собой смесь солей: гипохлорита кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ и хлорида кальция CaCl_2 .

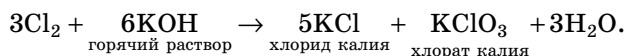
Хлорную известь получают при пропускании хлора через порошкообразный гидроксид кальция:



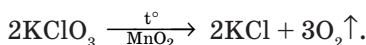
Хлорная известь представляет собой белый порошок, сильно пахнущий хлором.

Как и гипохлорит калия, она является сильным окислителем. Действие хлорной извести объясняется так же, как и действие гипохлорита калия: образованием хлорноватистой кислоты HClO , которую вытесняет на воздухе угольная кислота из гипохлорита кальция.

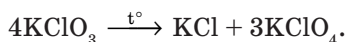
Если хлор пропускать через горячий раствор щелочи ($\sim 100^\circ\text{C}$), то образуется хлорат калия, больше известный химикам под названием бертолетова соль^{**}:



KClO_3 используется в лаборатории для получения кислорода:



Реакция получения кислорода идет при обязательном присутствии катализатора — оксида марганца (IV) MnO_2 . В отсутствие катализатора при разложении хлората калия получается перхлорат калия KClO_4 :



* Название жавелевая вода носит географический характер. Впервые эту воду получили в маленьком городке Жавель под Парижем. При пропускании хлора в раствор соды случайно обратили внимание на ее отбеливающие свойства.

** Соль была названа по имени французского химика Клода Бертолле (1748–1822), открывшего соли хлорноватистой и хлорноватой кислот.

13.5. ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

Фтор широко применяется в синтезе полимерных материалов — фторопластов, обладающих высокой стойкостью; смазочных масел, которые выдерживают высокие температуры; жидкостей для холодильных машин (фреон).

Хлор используется для получения хлорорганических соединений, обеззараживания воды, отбеливания тканей и бумаги, а также в ряде химических производств.

Большое практическое значение находят соли хлороводородной кислоты — хлориды.

Хлорид натрия NaCl , поваренная соль, широко используется в пищевой промышленности, так как играет важную роль в жизнедеятельности человека. Хлорид натрия в больших количествах расходуется для производства хлора, соляной кислоты, гидроксида натрия и других веществ.

Хлорид калия KCl идет на производство гидроксида калия, большие количества его используются в качестве удобрения в сельском хозяйстве.

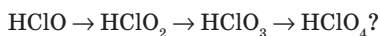
Хлорид и бромид серебра AgCl и AgBr используются в фотографии для изготовления фотопленок и фотобумаги.

Хлорид кальция CaCl_2 находит применение в медицине при аллергических заболеваниях, как кровоостанавливающее средство при кровотечениях.

Бром и иод в больших количествах идут главным образом на приготовление лекарств.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите уравнения реакций хлора со щелочью (холодный и горячий растворы).
2. Почему жавелевую воду, хлорную воду и хлорную (белильную) известь используют для отбеливания тканей, бумаги и дезинфекции?
3. Как изменяется сила кислородсодержащих хлорных кислот в ряду:



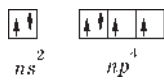
4. Что такое бертолетова соль? Для чего ее используют в лаборатории?
5. Где применяется фтор?
6. Дайте примеры солей хлоридов, которые находят широкое применение.

ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ VI ГРУППЫ

14.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Элементы кислород ${}_8\text{O}$, сера ${}_{16}\text{S}$, селен ${}_{34}\text{Se}$, теллур ${}_{52}\text{Te}$ и полоний ${}_{84}\text{Po}$ составляют главную подгруппу VI группы периодической системы. Групповое название элементов подгруппы VIA — халькогены, что означает «дающие руды».

На внешнем энергетическом уровне атомов элементов VIA группы содержится по шесть электронов, электронная конфигурация валентного уровня выражается общей формулой $\dots ns^2 np^4$, где n — номер периода, в котором находится элемент. Халькогены — p -элементы. Наличие двух неспаренных электронов на внешнем энергетическом уровне:



показывает, что в основном состоянии элементы VIA группы проявляют валентность, равную двум. В отличие от кислорода, в атомах элементов серы, селена и теллура есть свободные d -орбитали на внешнем энергетическом уровне, поэтому в возбужденном состоянии эти элементы проявляют валентности IV и VI. В соединениях с металлами элементы VIA подгруппы проявляют степень окисления -2 . В соединениях с кислородом сера, селен и теллур имеют степени окисления $+4$ и $+6$.

Кислород, как простое вещество, представляет собой газ, это активный неметалл; сера и селен — твердые вещества, неметаллы; теллур — неметалл со слабо выраженными металлическими свойствами; полоний — металл (радиоактивный элемент). Некоторые характеристики элементов VIA подгруппы и простых веществ представлены в таблице 14.1.

Таблица 14.1

Некоторые характеристики элементов главной подгруппы VI группы и простых веществ

Элемент	Символ	Электронная конфигурация валентного уровня	Радиус атома, нм	Энергия сродства к электрону, эВ	ОЭО	Свойства простого вещества		
						плотность, г/см ³	температура плавления, °C	температура кипения, °C
Кислород	${}_8\text{O}$	$\dots 2s^2 2p^4$	0,066	1,46	3,5	1,27 (т)	−219	−183
Сера	${}_{16}\text{S}(\alpha)$	$\dots 3s^2 3p^4$	0,102	2,08	2,6	2,06	113	445
Селен	${}_{34}\text{Se}$	$\dots 4s^2 4p^4$	0,116	2,02	2,4	4,82	219	685
Теллур	${}_{52}\text{Te}$	$\dots 5s^2 5p^4$	0,135	1,96	2,1	6,25	449	990
Полоний	${}_{84}\text{Po}$	$\dots 6s^2 6p^4$	0,146	1,32	1,76	9,31	254	962

С водородом элементы VIA подгруппы образуют летучие водородные соединения (газы) общей формулы H_2E , а с кислородом — кислотные оксиды общей формулы EO_2 и EO_3 , которым соответствуют кислоты H_2EO_3 и H_2EO_4 .

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Почему в соединениях кислород проявляет постоянную валентность, равную II, а сера, селен и теллур проявляют переменные валентности II, IV и VI?
2. В подгруппе VIA с увеличением заряда ядра атома усиливаются восстановительные свойства простых веществ. Почему?
3. Какое из соединений — H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te — является более полярным? Почему?
4. Какая из кислот — H_2S , H_2Se , H_2Te — является более сильной? Почему?
5. Какая из кислот — H_2SO_4 или H_2SeO_4 — является более сильной? Почему?

14.2. КИСЛОРОД

Нахождение в природе

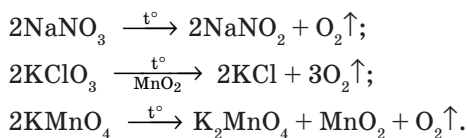
Кислород — самый распространенный элемент на Земле: его массовая доля в земной коре составляет 47,2%. В воздухе содержится около 21% кислорода (по объему). Свободный кислород расходуется при дыхании животных, горении и других процессах, но его количество в воздухе остается постоянным, так как зеленые растения под действием света выделяют кислород.

Большая часть кислорода в природе находится в виде соединений. Он входит в состав воды, минералов, горных пород и живых организмов. В теле человека массовая доля кислорода составляет 65%.

КИСЛОРОД — ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Получение

В лаборатории кислород получают разложением некоторых солей (нитратов активных металлов, хлоратов, перманганатов и др.) при их нагревании:



В промышленности кислород получают из жидкого воздуха (см. п. 15.2), а также электролизом воды.

Физические свойства

Кислород в свободном состоянии существует в виде двух аллотропных модификаций — газов кислорода O_2 и озона O_3 .

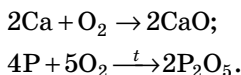
Кислород — газ, без цвета, запаха и вкуса. Он малорастворим в воде. При температуре $-183^\circ C$ (при нормальном давлении) кислород переходит в жидкое состояние, а при температуре $-219^\circ C$ — в твердое. Жидкий и твердый кислород имеет голубой цвет.

Химические свойства

Молекула кислорода состоит из двух атомов. Связь между атомами ковалентная неполярная. При комнатной температуре кислород мало реакционноспособен, что связано с большой прочностью его молекулы (энергия связи $O=O$ равна 494 кДж/моль). При высоких температурах активность O_2 возрастает.

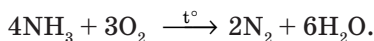
Кислород — сильный окислитель. Он имеет высокую относительную электроотрицательность ($OЭО(O) = 3,5$), поэтому в химических реакциях атомы кислорода смещают электроны от атомов других элементов.

Кислород реагирует почти со всеми простыми веществами (металлами и неметаллами) и образует оксиды практически всех элементов периодической системы, например:

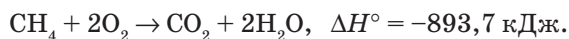


Кислород не взаимодействует только с галогенами, с золотом и платиной. Оксиды этих элементов получают косвенным путем.

Кислород вступает в реакции со многими сложными веществами. Например, он окисляет аммиак NH_3 :



В результате взаимодействия кислорода с большинством простых и сложных веществ выделяется большое количество теплоты. Химические реакции, которые сопровождаются выделением теплоты и света, называются *горением*. Например, горение метана CH_4 в атмосфере кислорода выражается следующим уравнением:



ОЗОН

Озон O_3 — аллотропное видоизменение кислорода, молекулы которого состоят из трех атомов.

Получение

В промышленности и в лаборатории озон получают действием тихого электрического разряда на кислород или воздух в специальном приборе, который называется *озонатором*:



В природе озон образуется из кислорода воздуха при грозовых разрядах, а также при окислении смолы хвойных деревьев. Воздух с небольшим содержанием озона полезен для организма человека.

Физические свойства

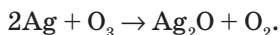
По своим свойствам озон резко отличается от кислорода. Озон — светло-голубой газ с характерным запахом, он тяжелее кислорода O_2 в 1,5 раза. Озон лучше рас-

творяется в воде, чем кислород. Температура плавления озона -251°C , температура кипения -112°C . В жидком состоянии озон имеет темно-синий цвет, в твердом — почти черный.

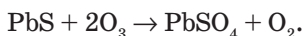
Химические свойства

Реакция образования озона из кислорода эндотермическая, поэтому озон по сравнению с кислородом обладает избытком энергии. Озон легко отдает избыток энергии, проявляя очень сильные окислительные свойства.

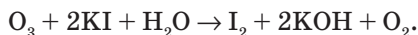
Озон реагирует со многими веществами, с которыми кислород при обычных температурах не вступает в реакции. Например, он окисляет почти все металлы, в том числе серебро:



Озон окисляет сульфиды металлов до сульфатов:



Характерная реакция, с помощью которой определяют озон, — это реакция с KI:



Наличие иода в продуктах реакции можно доказать с помощью крахмала, который в присутствии иода окрашивается в синий цвет.

Озон, в отличие от кислорода, на холоду окисляет многие органические вещества. Он разрушает резину, под действием озона воспламеняются эфир, спирт, скипидар.

ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОРОДА И ОЗОНА

Кислород имеет большое значение в технике и промышленности. При сжигании горючих газов (H_2 , C_2H_2 , CH_4 и др.) в кислороде температура пламени достигает $2500\text{--}3000^{\circ}\text{C}$, поэтому кислород используют в специальных горелках для сварки и резки металлов.

Кислород применяют также при выплавке чугуна и стали. Кислородными приборами пользуются летчики, аквалангисты, врачи. При участии кислорода совершается процесс дыхания. Человек вдыхает в сутки $20\text{--}30\text{ м}^3$ воздуха. Окисление кислородом углеводов, жиров и белков является источником энергии живых организмов.

Озон, как сильный окислитель, широко используется для очистки воды, так как он убивает микроорганизмы.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Почему количество кислорода в атмосфере остается постоянным?
2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получать кислород в лаборатории. К какому типу ОВР они относятся?
3. Электролизом водных растворов каких из перечисленных ниже веществ можно получать кислород: NaCl , MgSO_4 , CuCl_2 , NaOH , H_2SO_4 ?
4. При каких условиях из кислорода O_2 образуется озон O_3 ?

- Почему озон химически более активен, чем кислород?
- Приведите примеры реакций, которые доказывают, что озон является более сильным окислителем, чем кислород.
- С помощью каких реакций можно определить озон?

14.3. СЕРА

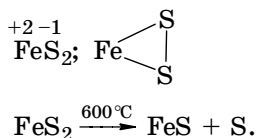
Нахождение в природе

Сера относится к числу распространенных элементов. Ее массовая доля в земной коре 0,05%. В природе сера встречается в свободном состоянии (самородная сера) и в виде соединений: сульфидов (пирит FeS_2 , цинковая обманка ZnS , галенит или свинцовый блеск PbS) и сульфатов (ангидрит CaSO_4 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, глауберова соль или мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Сера входит также в состав соединений, которые содержатся в каменном угле, нефти и природных газах.

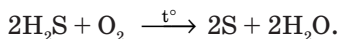
СЕРА — ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Получение

В промышленности серу получают из пирита FeS_2 при нагревании без доступа воздуха. В пирите валентность серы равна двум, а степень окисления -1 :



Серу получают также из сероводорода H_2S , его окислением при недостатке кислорода:



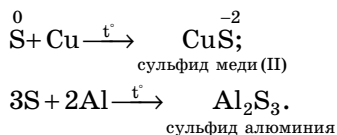
Физические свойства

Сера образует несколько аллотропных модификаций. При комнатной температуре наиболее устойчива *ромбическая α -сера*. Ромбическая сера — твердое вещество желтого цвета, нерастворима в воде, но хорошо растворяется в сероуглероде CS_2 . При температуре 96°C α -сера переходит в *моноклинную β -серу*. Если расплавленную серу довести до температуры 250°C , а затем быстро вылить в холодную воду, получится *пластическая сера*. Это неустойчивая модификация серы, которая постепенно превращается в α -серу. Аллотропные модификации серы обладают различными физическими свойствами, так как имеют неодинаковое строение кристаллов. Молекулы, образующие кристаллы серы, состоят из восьми атомов, связанных ковалентной неполярной связью. На рисунке 14.1 показано строение молекулы S_8 . При нагревании циклические молекулы S_8 разрушаются.

Химические свойства

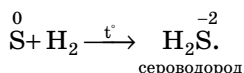
Сера — типичный неметалл. При комнатной температуре сера инертна, но при нагревании ее реакционная способность увеличивается.

Реакции с металлами. Сера реагирует со многими металлами, образуя сульфиды этих металлов, например:

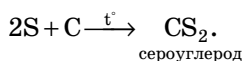


Эти реакции идут с выделением большого количества теплоты. В этих реакциях сера проявляет окислительные свойства.

Реакция с неметаллами. Сера соединяется почти со всеми неметаллами, но не так легко, как с металлами. В реакциях с неметаллами сера может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, при 100–200°C сера обратимо реагирует с водородом:

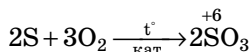
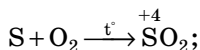


Другая реакция:



В этих реакциях сера является окислителем.

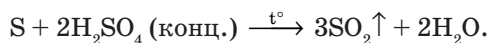
В реакциях:



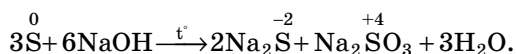
сера является восстановителем.

С галогенами сера образует соединения различного состава: SF₆, SF₄, SF₂, SCl₄, SCl₂, S₂Cl₂ и т. д. Все эти соединения легко разлагаются водой.

Реакции со сложными веществами. При нагревании сера реагирует с кислотами, являющимися сильными окислителями:



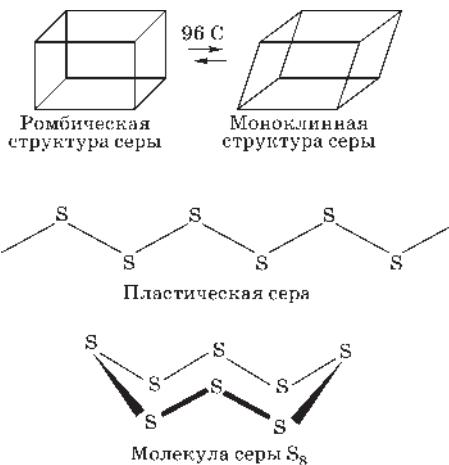
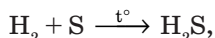
Сера растворяется в горячих растворах щелочей:



СЕРОВОДОРОД

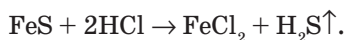
Получение

Сероводород можно получить из простых веществ:



Аллотропные модификации серы

а также действием разбавленных кислот (HCl или H₂SO₄) на сульфид железа (II):



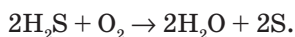
Физические свойства

Сероводород H₂S — очень ядовитый бесцветный газ с запахом тухлых яиц, хорошо растворимый в воде (в одном объеме воды при 20°C растворяется 2,5 объема сероводорода).

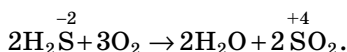
В природе сероводород присутствует в вулканических газах, в воде минеральных источников; он образуется при гниении растительных и животных организмов.

Химические свойства

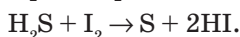
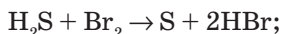
На воздухе (при недостатке кислорода) сероводород медленно окисляется:



В атмосфере кислорода сероводород горит голубым пламенем:



Сероводород H₂S — *сильный восстановитель*. Например, он обесцвечивает бромную и иодную воду:

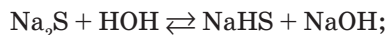


Водный раствор сероводорода называется *сероводородной кислотой*. Это очень слабая двухосновная кислота, которая диссоциирует ступенчато:

- I ступень: $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$, $K_1 = 9,5 \cdot 10^{-8}$;
- II ступень: $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$, $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Сероводородная кислота образует два ряда солей: кислые — гидросульфиды и средние — сульфиды. Все гидросульфиды растворяются в воде и существуют только в растворе. Сульфиды наиболее активных металлов и аммония растворимы в воде, другие сульфиды нерастворимы.

В водных растворах сульфиды гидролизуются:



Некоторые сульфиды гидролизуются полностью:



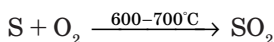
Сульфиды имеют характерные цвета: CuS и PbS — черные, CdS — желтый, ZnS — белый, MnS — розовый, SnS — коричневый, Sb₂S₃ — оранжевый. На различной растворимости и различной окраске сульфидов основан качественный анализ катионов металлов.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

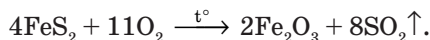
Сера образует два оксида: оксид серы (IV) SO₂ и оксид серы (VI) SO₃. Этим оксидам соответствуют сернистая кислота H₂SO₃ и серная кислота H₂SO₄.

Оксид серы (IV)

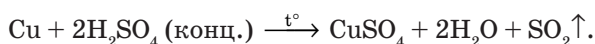
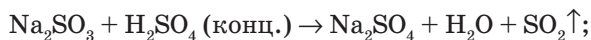
Оксид серы (IV), или сернистый ангидрид, SO_2 в промышленности получают сжиганием серы:



или при обжиге пирита FeS_2 :

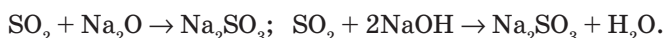


В лаборатории SO_2 получают действием концентрированной серной кислоты на сульфит натрия или медь:

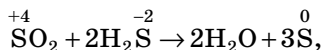


SO_2 — бесцветный ядовитый газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде (в одном объеме воды при 20°C растворяется 40 объемов SO_2).

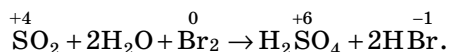
По химическим свойствам SO_2 — типичный кислотный оксид. Он проявляет свойства, характерные для кислотных оксидов: реагирует с водой, основными оксидами и щелочами:



В SO_2 атом серы находится в промежуточной степени окисления +4, поэтому в химических реакциях SO_2 может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, в реакции с сильным восстановителем — сероводородом — SO_2 является окислителем:

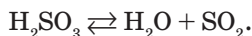


а в реакции с сильным окислителем — бромной водой — SO_2 является восстановителем:



В результате бромная вода обесцвечивается.

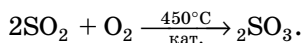
При растворении SO_2 в воде образуется неустойчивая сернистая кислота H_2SO_3 , которая легко распадается на SO_2 и H_2O и потому существует только в растворе:



Сернистая кислота проявляет все характерные свойства кислот.

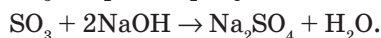
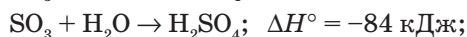
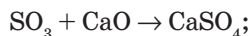
Оксид серы (VI)

Оксид серы (VI), или серный ангидрид, SO_3 получают окислением оксида серы (IV) кислородом или воздухом в присутствии катализатора при нагревании. Катализаторами этой реакции могут быть оксид ванадия (V) V_2O_5 , оксид азота (II) NO , платина Pt :



При комнатной температуре SO_3 представляет собой бесцветную жидкость, которая при охлаждении до $16,8^\circ\text{C}$ затвердевает в бесцветную кристаллическую массу. Температура кипения $44,8^\circ\text{C}$. Оксид серы (VI) хорошо растворяется в воде с большим выделением теплоты, а также в концентрированной кислоте.

Для оксида серы (VI) характерны свойства кислотных оксидов: он реагирует с водой, основными оксидами и основаниями:



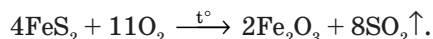
В противоположность оксиду серы (IV) оксид серы (VI) проявляет только окислительные свойства.

СЕРНАЯ КИСЛОТА

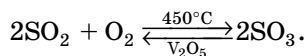
Получение

Существует несколько промышленных способов получения серной кислоты. Наибольшее значение имеет контактный способ, который состоит из нескольких стадий.

1. Получение оксида серы (IV) SO_2 обжигом пирита FeS_2 :



2. Окисление SO_2 в SO_3 :



Эту реакцию проводят при температуре 450°C в контактном аппарате, внутри которого находятся полки с катализатором — оксидом ванадия (V) V_2O_5 .

3. Растворение оксида серы (VI) SO_3 в концентрированной серной кислоте H_2SO_4 и получение олеума $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — раствора серного ангидрида в концентрированной серной кислоте.

4. Разбавление олеума водой и получение H_2SO_4 требуемой концентрации.

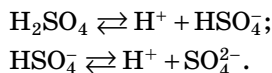
С водой H_2SO_4 смешивается в любых соотношениях и образует гидраты различного состава: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ..., $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При растворении серной кислоты в воде выделяется большое количество теплоты. При разбавлении серной кислоты следует серную кислоту медленно вливать в воду. Полученный раствор надо тщательно перемешивать стеклянной палочкой. Тогда раствор кислоты не будет кипеть и разбрызгиваться.

Физические свойства

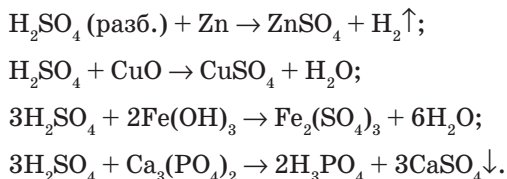
Серная кислота H_2SO_4 — тяжелая ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) маслянистая бесцветная жидкость. Серная кислота гигроскопична, т. е. поглощает водяной пар из воздуха, при этом выделяется большое количество теплоты.

Химические свойства

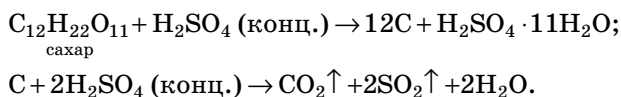
По химическим свойствам серная кислота H_2SO_4 — это сильная двухосновная кислота:



Разбавленная серная кислота проявляет все свойства, характерные для кислот: лакмус и метилоранж в серной кислоте окрашиваются в красный цвет, она реагирует с металлами, которые стоят в ряду напряжений до водорода, а также с основными оксидами, основаниями и солями. Например:

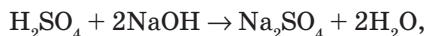


Концентрированная серная кислота отнимает воду от некоторых органических веществ (сахар, бумага, дерево) и в результате обугливает их (превращает в уголь). Обугливание сахара серной кислотой можно выразить следующим уравнением реакции:

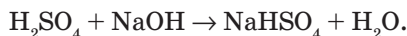


Концентрированная серная кислота — сильный окислитель. При обычной температуре H_2SO_4 (конц.) не реагирует с некоторыми металлами (Fe, Al, Cr), так как пассивирует их. При нагревании она реагирует почти со всеми металлами (кроме золота и платины). Продукты восстановления серной кислоты зависят от ее концентрации, температуры и положения металла в ряду напряжений (см. п. 8.5).

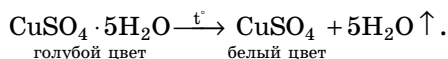
Серная кислота H_2SO_4 образует два ряда солей: средние сульфаты и кислые — гидросульфаты. Сульфаты получаются при полной нейтрализации кислоты щелочью:



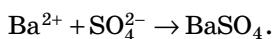
а гидросульфаты — при неполной нейтрализации:



Многие соли серной кислоты образуют кристаллогидраты. Их часто называют *купоросами*, например: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — медный купорос, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — железный купорос. При нагревании кристаллогидраты легко теряют воду:



Большинство солей серной кислоты растворимы в воде. Соли CaSO_4 и PbSO_4 малорастворимы, а BaSO_4 нерастворима. Таким образом, при действии на растворы любых веществ, которые содержат сульфат-анион SO_4^{2-} , веществами, содержащими Ba^{2+} , образуется белый кристаллический осадок BaSO_4 :



Это качественная реакция на ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} .

ПРИМЕНЕНИЕ СЕРЫ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ

Сера используется в производстве серной кислоты и для получения гидросульфита кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$. Эта соль нужна для получения целлюлозы из древесины. Серу применяют в производстве спичек, в сельском хозяйстве для борьбы с болезнями растений, в медицине для лечения кожных болезней. Большие количества серы расходуются при получении резины.

Оксид серы (IV) SO_2 и сернистая кислота H_2SO_3 применяются для отбеливания бумаги, шерсти, шелка, так как они обесцвечивают окрашенные материалы. Большое количество SO_2 используется как промежуточное вещество в процессе получения серной кислоты H_2SO_4 .

Серная кислота применяется почти во всех отраслях промышленности. Она является одним из важнейших продуктов химического производства. Большое количество серной кислоты расходуется для производства удобрений (суперфосфат, сульфат аммония), для получения других кислот (HF , H_3PO_4 , HCl , H_3BO_3 , CH_3COOH и др.). Серная кислота применяется в нефтяной промышленности для очистки нефтепродуктов; как катализатор в производстве синтетических волокон, пластмасс, взрывчатых веществ и т. д. Большое значение имеет сульфат кальция CaSO_4 : его кристаллогидраты $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) и $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (алебастр) используются в строительстве.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите уравнения реакций взаимодействия серы со следующими веществами: Na, Hg, Fe, H_2SO_4 (конц.).
2. Сероводородная кислота при хранении на воздухе мутнеет. Почему? Напишите уравнения реакций.
3. Напишите уравнения реакций гидролиза солей (если гидролиз идет): Na_2S , Al_2S_3 , K_2SO_3 , Na_2SO_4 , CuSO_4 .
4. Назовите области применения серы, сернистого ангидрида и серной кислоты.
5. Напишите формулы наиболее важных солей серной кислоты. Где они применяются?
6. Напишите уравнения реакций, соответствующих превращениям:

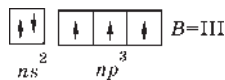


ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ V ГРУППЫ

15.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Элементы азот ${}_7\text{N}$, фосфор ${}_{15}\text{P}$, мышьяк ${}_{33}\text{As}$, сурьма ${}_{51}\text{Sb}$ и висмут ${}_{83}\text{Bi}$ составляют главную подгруппу V группы периодической системы.

Электронная формула валентного энергетического уровня атомов этих элементов $\dots ns^2np^3$, где n — номер периода, в котором находится элемент. Элементы подгруппы азота — p -элементы, типичные неметаллы. Графическая электронная формула валентных электронов для атомов этих элементов показывает, что в основном состоянии атомы имеют три свободных электрона и проявляют валентность, равную III:



Для всех элементов, кроме азота, возможно другое валентное состояние, которое можно получить распариванием двух s -электронов и переводом одного из них на свободную d -орбиталь. Новому (возбужденному) состоянию соответствует валентность, равная V. В атоме азота нет свободных d -орбиталей ($\dots 2s^22p^3$), поэтому распаривание s -электронов невозможно и получить валентность V для него нельзя. В соединениях элементы главной подгруппы V группы проявляют степени окисления -3 , $+3$ и $+5$.

Азот, фосфор — типичные неметаллы; мышьяк, сурьма — неметаллы, имеющие некоторые металлические свойства; висмут — металл, хотя и характеризуется слабыми металлическими свойствами. От азота к висмуту восстановительные свойства простых веществ усиливаются, а окислительные — ослабевают.

Некоторые характеристики элементов главной подгруппы V группы и простых веществ приведены в таблице 15.1.

Таблица 15.1

Некоторые характеристики элементов главной подгруппы V группы и простых веществ

Элемент	Символ	Электронная конфигурация валентного уровня	Радиус атома, нм	Потенциал ионизации, I, эВ	ОЭО	Свойства простого вещества		
						плотность, г/см ³	температура плавления, °C	температура кипения, °C
Азот	${}_7\text{N}$	$\dots 2s^22p^3$	0,071	14,5	3,0	1,0 (т)	−210	−196
Фосфор	${}_{15}\text{P}$	$\dots 3s^23p^3$	0,13	10,5	2,2	1,8*	44,2*	257*
Мышьяк	${}_{33}\text{As}$	$\dots 4s^24p^3$	0,15	9,8	2,0	5,7	817 (давл.)	615 (возг.)
Сурьма	${}_{51}\text{Sb}$	$\dots 5s^25p^3$	0,16	8,6	1,8	6,7	631	1635
Висмут	${}_{83}\text{Bi}$	$\dots 6s^26p^3$	0,18	7,3	1,7	9,8	271	1552

Примечание. * Для белого фосфора.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие элементы составляют главную подгруппу V группы периодической системы?
2. Какую валентность проявляют элементы главной подгруппы V группы в основном состоянии?
3. Какие элементы подгруппы могут проявлять валентность, равную пяти?

15.2. АЗОТ

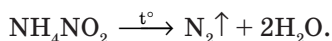
Нахождение в природе

Азот встречается в природе в свободном состоянии и в виде соединений. Азот — главная составная часть воздуха (около 78% по объему). В виде белков азот входит в состав всех животных и растительных организмов. Из неорганических соединений наибольшее значение имеет нитрат натрия NaNO_3 , известный под названием чилийской (натриевой) селитры, так как она образует большие залежи на побережье Чили.

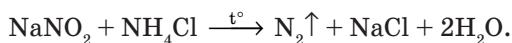
АЗОТ — ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Получение

В лаборатории небольшие количества азота можно получить термическим разложением нитрита аммония NH_4NO_2 :



На практике обычно используют смесь концентрированных растворов нитрита натрия и хлорида аммония. В этом случае реакция протекает спокойнее:



Азот можно также получить окислением аммиака оксидом меди (II):



В промышленности азот получают из жидкого воздуха методом его фракционной перегонки. При температуре около -200°C воздух переходит в жидкое состояние. Вследствие разных температур кипения N_2 , Ar и O_2 — главных составляющих воздуха — жидкий воздух разделяется на компоненты, причем азот в виде газа выделяется первым ($T_{\text{кип}} = -196^\circ\text{C}$), в то время как кислород ($T_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}$) и аргон ($T_{\text{кип}} = -185^\circ\text{C}$) остаются в жидком состоянии.

Строение молекулы и физические свойства

Молекула азота двухатомна. Химическая связь в ней ковалентная неполярная, образована тремя общими электронными парами. В образовании химической связи принимают участие три p -электрона каждого атома.

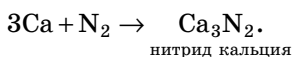
Схема перекрывания p -орбиталей атомов при образовании молекулы азота представлена на рисунке 5.4. Одна σ - и две π -связи образуют тройную связь ($\text{N}\equiv\text{N}$), отличающуюся высокой прочностью: энергия связи 940 кДж/моль . Поэтому молекула азота устойчива и не распадается на атомы даже при очень высокой температуре.

При обычных условиях азот — газ без цвета, без вкуса и запаха, малорастворим в воде.

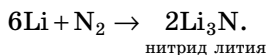
Химические свойства

Вследствие высокой прочности молекулы азот при обычных условиях малоактивен и похож на инертный газ; он начинает реагировать с другими веществами лишь при высоких температурах.

Реакции с металлами. При нагревании азот взаимодействует с металлами с образованием нитридов:



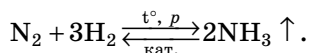
При обычных условиях азот реагирует только с литием:



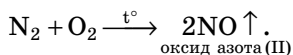
Нитриды можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в аммиаке NH_3 атомами металла. Это подтверждает и реакция нитридов с водой, в результате которой образуется аммиак:



Реакции с неметаллами. При высокой температуре, повышенном давлении и участии катализатора азот реагирует с водородом, в результате этой обратимой реакции образуется аммиак:



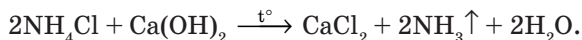
Азот может реагировать с кислородом только при температуре электрической дуги ($\sim 3000^\circ\text{C}$):



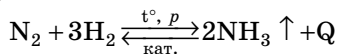
АММИАК

Получение

В лаборатории аммиак можно получить при слабом нагревании смеси твердых хлорида аммония и гидроксида кальция:



В промышленности получение аммиака представляет собой сложный технологический процесс. Реакция



экзотермическая, идет с уменьшением числа газовых молей. Это значит, что по принципу Ле Шателье она должна проходить при низкой температуре и повышенном давлении. Но при низкой температуре очень мала скорость реакции, и чтобы увеличить ее, используют катализатор. Таким образом, оптимальные условия технологического процесса получения аммиака следующие: $T = 450\text{--}500^\circ\text{C}$,

$P = \sim 10^7$ Па, катализатор — мелкодисперсное железо с добавлением оксидов калия и алюминия.

Строение молекулы и физические свойства

Молекула аммиака NH_3 сильно полярна, она представляет собой правильную трехгранную пирамиду с атомом азота в вершине (рис. 15.1). В образовании трех связей N–H участвуют три свободных p -электрона атома азота и s -электроны атомов водорода:

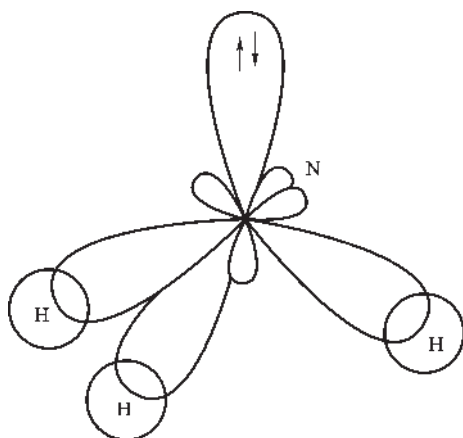
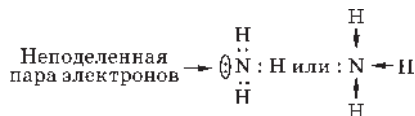


Рис. 15.1

Строение молекулы аммиака

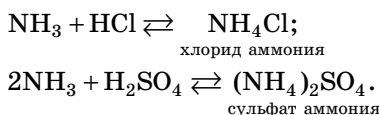


Аммиак — бесцветный газ с резким запахом, очень хорошо растворим в воде: в одном объеме воды при 20°C растворяется ~ 700 объемов, а при 0°C — 1000 объемов аммиака. Раствор аммиака в воде называется *нашатырным спиртом*, или *аммиачной водой*.

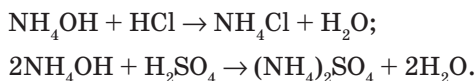
Химические свойства

За счет неподеленной электронной пары молекула аммиака может участвовать в образовании химической связи с другими атомами по донорно-акцепторному механизму (см. п. 5.1). Это значит, что для аммиака характерны реакции присоединения. Например, присоединение иона H^+ к молекуле NH_3 приводит к образованию однозарядного положительного иона аммония NH_4^+ . Гидроксид аммония — слабое основание, хорошо растворимое в воде, с сильным запахом аммиака.

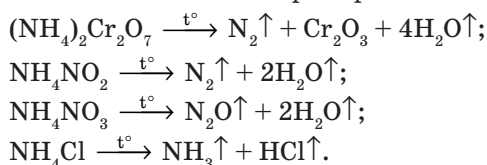
Аммиак легко присоединяет кислоты, образуя соли аммония:



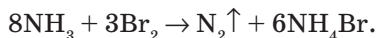
Соли аммония получаются и при взаимодействии водного раствора аммиака с кислотами:



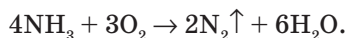
Все соли аммония хорошо растворимы в воде, сильные электролиты. Соли аммония термически неустойчивы, т. е. при нагревании легко разлагаются, причем продукты разложения зависят от состава. Например:



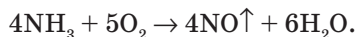
В молекуле аммиака степень окисления азота равна -3 , поэтому NH_3 является сильным восстановителем и для него характерны реакции окисления. Например, галогены окисляют аммиак до свободного азота:



Свободный азот образуется также при горении аммиака на воздухе или в кислороде:



В присутствии катализатора (Pt/Rh) окисление аммиака идет глубже — до оксида азота (II):



Эта реакция, называемая *каталитическим окислением аммиака*, имеет большое практическое значение в процессе получения азотной кислоты.

ОКСИДЫ АЗОТА

Азот образует несколько оксидов, степень окисления азота в которых изменяется от $+1$ до $+5$: N_2O — оксид азота (I), NO — оксид азота (II), N_2O_3 — оксид азота (III), NO_2 (N_2O_4) — оксид азота (IV), N_2O_5 — оксид азота (V).

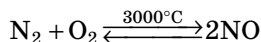
Наибольшее практическое значение имеют оксид азота (II) и оксид азота (IV).

Оксид азота (II)

В лаборатории NO получают при действии разбавленной азотной кислоты на медь:

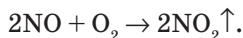


В промышленности используют два метода: каталитическое окисление аммиака (см. выше) и получение NO из воздуха по реакции



при температуре электрической дуги, поэтому этот метод часто называют *дуговым методом*. Дуговой метод требует больших затрат электроэнергии и в настоящее время применяется редко.

NO — бесцветный газ, малорастворимый в воде. Оксид азота (II) относится к несолеобразующим оксидам. Он легко окисляется кислородом воздуха до оксида азота (IV):



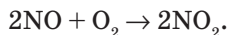
Оксид азота (II) — соединение, которое необходимо для производства азотной кислоты.

Оксид азота (IV)

В лаборатории NO_2 легко получается при действии концентрированной азотной кислоты HNO_3 на медь:

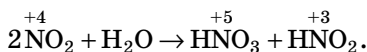


В промышленности оксид азота (IV) получают окислением оксида азота (II) кислородом воздуха:



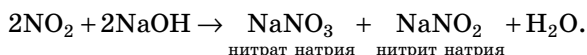
Эта реакция представляет собой одну из стадий процесса получения азотной кислоты в промышленности.

Оксид азота (IV) — тяжелый газ с резким запахом, бурого цвета, за что и получил название бурый газ; ядовит. NO_2 очень хорошо растворим в воде, при растворении в воде образует две кислоты — азотную и азотистую:

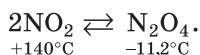


В этом оксиде азот имеет степень окисления +4, а реакция взаимодействия с водой является реакцией диспропорционирования (N одновременно и окислитель, и восстановитель).

При реакции оксида азота (IV) со щелочью образуются соли азотной и азотистой кислот — нитрат и нитрит металла:



Бурый газ NO_2 при охлаждении превращается в бесцветный, легко сжижаемый газ — димер (двойная молекула) N_2O_4 :

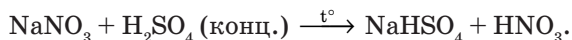


Оксид азота (IV) и его димер существуют в равновесии между собой при температурах от +140°C до -11,2°C.

АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Получение

В лаборатории азотную кислоту HNO_3 можно получить действием концентрированной серной кислоты на нитраты. Процесс ведут при слабом нагревании, чтобы отделить HNO_3 перегонкой:



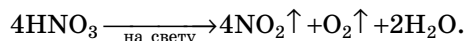
В промышленности производство азотной кислоты представляет собой сложный технологический процесс и состоит из трех стадий:

- 1) получение оксида азота (II) (в этой главе рассмотрены методы получения NO);
- 2) окисление оксида азота (II) до оксида азота (IV);
- 3) растворение оксида азота (IV) в воде в присутствии кислорода:



Физические свойства

Азотная кислота — бесцветная жидкость с $T_{\text{кип}} = 86^\circ\text{C}$. При стоянии на воздухе азотная кислота желтеет, так как на свету легко разлагается с образованием NO_2 , который и окрашивает раствор кислоты в желтый цвет:



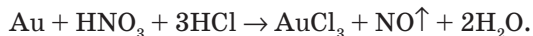
В лаборатории обычно используется раствор концентрированной азотной кислоты, в котором массовая доля кислоты 63%.

Химические свойства

Азотная кислота, как одна из самых сильных кислот ($\alpha = 92\%$), проявляет все свойства кислот: окрашивает индикаторы лакмус и метилоранж в красный цвет, реагирует с основными оксидами, основаниями и солями.

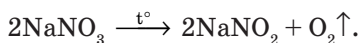
Особый интерес представляет взаимодействие ее с металлами и неметаллами. Азотная кислота проявляет окислительные свойства, так как азот в молекуле HNO_3 имеет степень окисления +5 и может только присоединять электроны. Окислительные свойства азотной кислоты рассматривались в п. 8.5.

Концентрированная азотная кислота окисляет практически все металлы, кроме золота Au и платины Pt. Смесь, которая содержит один объем концентрированной азотной кислоты и три объема концентрированной соляной кислоты, получила название «царская водка»; эта смесь окисляет даже такие неактивные металлы, как золото и платина:



Следует помнить, что обычно в продуктах реакции азотной кислоты с металлами обнаруживается смесь различных газов, но при написании уравнения реакции указывают то вещество, которое составляет основную часть продуктов реакции.

Соли азотной кислоты — *нитраты* — хорошо растворимы в воде. Это термически неустойчивые соединения: они легко разлагаются при нагревании. Продукты разложения нитратов зависят от металла, который образует соль. При разложении всех нитратов выделяется кислород. Для определения других продуктов разложения нитрата необходимо знать положение металла в ряду напряжений. Нитраты щелочных и щелочноземельных металлов (от Li до Mg) переходят в нитриты. Например:



Если металл занимает положение от Mg до Cu, то продуктами реакции будут оксид металла и оксид азота (IV), например:



Нитраты металлов, стоящих в ряду напряжений правее Cu, разлагаются с образованием свободных металлов и оксида азота (IV):



ПРИМЕНЕНИЕ АЗОТА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

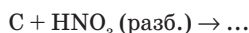
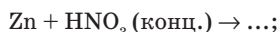
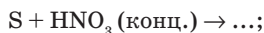
Нитраты натрия, калия и аммония, а также сульфат аммония находят широкое применение в сельском хозяйстве в качестве азотных удобрений. В связи с тем, что нитраты являются сильными окислителями, они используются для производства взрывчатых веществ. Например, главную часть черного пороха составляет нитрат

калия, к которому добавлены сера и уголь. Нитрат аммония в смеси с углем и алюминием (аммонал) также используется как взрывчатое вещество.

Большое значение имеют органические соединения азота. Некоторые из них являются взрывчатыми веществами, лекарствами; другие используют для производства красителей, полимеров с многообразными свойствами.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В каком виде встречается азот в природе?
2. Каким методом можно получать азот из воздуха? На каком свойстве главных составляющих воздуха основано его разделение на компоненты?
3. Почему азот малоактивен при обычных условиях?
4. С какими веществами может реагировать азот при высоких температурах? Приведите уравнения реакций.
5. На основе принципа Ле Шателье объясните, при каких условиях должен протекать процесс получения аммиака.
6. Какого типа реакции характерны для аммиака? Приведите уравнения реакций.
7. Какие кислородные соединения образует азот?
8. Как можно получить оксиды азота (II) и (IV) в лаборатории?
9. Какими методами получают оксид азота (II) в промышленности?
10. Из каких стадий состоит процесс получения азотной кислоты в промышленности?
11. Почему азотная кислота при стоянии на воздухе желтеет? Подтвердите это уравнением реакции.
12. Закончите уравнения следующих реакций:



13. Назовите области применения азота и его соединений.

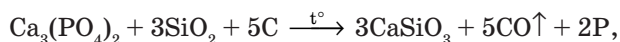
15.3. ФОСФОР

Нахождение в природе. Фосфор встречается в природе только в связанном состоянии. Основное соединение фосфора в природе — фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, образующий минерал фосфорит, крупные месторождения которого находятся в Казахстане. Фосфат кальция с фторидом кальция CaF_2 (или хлоридом кальция CaCl_2) образует другой минерал — апатит. Фосфат кальция входит в состав костей всех животных организмов.

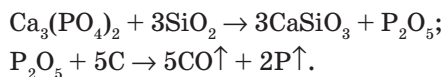
ФОСФОР — ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Получение

Свободный фосфор получают нагреванием в электрических печах смеси фосфата кальция с песком и углем. Суммарный процесс можно выразить одним уравнением



хотя он складывается из двух химических реакций: а) получение фосфорного ангидрида; б) выделение свободного фосфора:



При быстром охлаждении паров получают белый фосфор.

Физические свойства

Фосфор образует несколько аллотропных модификаций, основные из них — это белый фосфор, красный и черный.

Белый фосфор, имеющий $T_{\text{пл}} = 44,1^\circ\text{C}$, состоит из молекул P_4 (рис. 15.2). В воде практически нерастворим, но хорошо растворяется в органических растворителях, особенно в сероуглероде CS_2 .

Из всех модификаций белый фосфор наиболее химически активен. Он самовоспламеняется на воздухе и при трении, поэтому его хранят под водой. Белый фосфор светится в темноте, что объясняется наличием его молекул в парах, где они окисляются кислородом с выделением света. Белый фосфор ядовит.

При нагревании белого фосфора без доступа воздуха до 300°C он превращается в красный фосфор; этот процесс медленно идет и при обычной температуре под действием света.

Красный фосфор — менее активная модификация фосфора. Он представляет собой порошок темно-красного цвета с $T_{\text{пл}} \sim 600^\circ\text{C}$. Красный фосфор не растворяется в сероуглероде, не ядовит, в отличие от белого не светится в темноте и воспламеняется только при нагревании выше 400°C .

Черный фосфор — самая устойчивая модификация фосфора. Его получают при нагревании белого фосфора до 200°C под высоким давлением. Черный фосфор по внешнему виду напоминает графит, он имеет металлический блеск и обладает электропроводностью. При поджигании черный фосфор загорается с трудом. Черный фосфор, как и красный, не растворяется в сероуглероде и не ядовит.

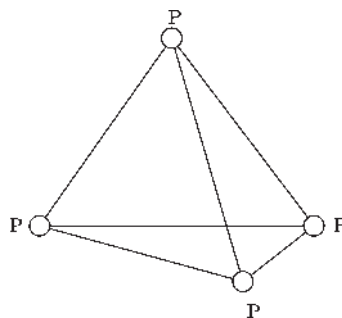


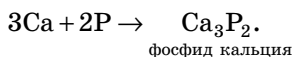
Рис. 15.2

Строение молекулы фосфора

Химические свойства

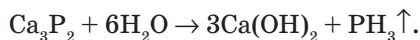
Фосфор химически более активен, чем азот.

Реакции с металлами. Фосфор соединяется с металлами, образуя соединения, называемые фосфидами:

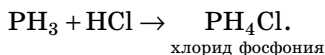


Степень окисления фосфора в этом соединении равна -3 , так как фосфор играет в этой реакции роль окислителя. Фосфиды можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода металлом в фосфине PH_3 (соединение, аналогичное NH_3).

Реакции с неметаллами. Фосфор непосредственно не соединяется с водородом, поэтому фосфин получают при реакции фосфидов с водой:



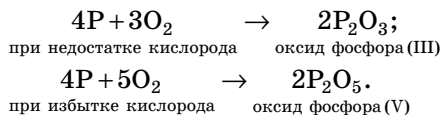
Фосфин PH_3 — бесцветный газ, с запахом гнилой рыбы, растворим в воде, очень ядовит. По химическим свойствам он похож на аммиак, но имеет и отличительные свойства. Он образует соли (соли фосфония PH_4^+) только при взаимодействии с растворами сильных бескислородных кислот:



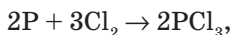
Соли фосфония менее устойчивы, чем соли аммония.

Фосфор реагирует также с кислородом, галогенами, серой.

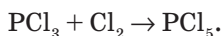
С кислородом он образует два оксида: оксид фосфора (III) и оксид фосфора (V):



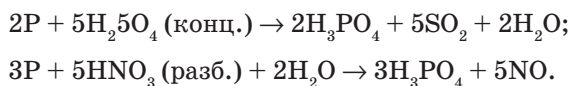
С галогенами фосфор образует также два типа соединений: галогениды фосфора (III) и (V). Например, при недостатке хлора образуется PCl_3 (хлорид фосфора (III), или трихлорид фосфора):



а в избытке хлора окисление фосфора идет дальше и образуется PCl_5 (хлорид фосфора (V), или пентахлорид фосфора):



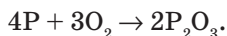
Реакции со сложными веществами. Сильные окислители превращают фосфор в фосфорную кислоту:



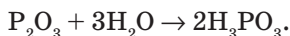
КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА

Оксид фосфора (III)

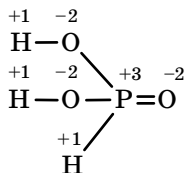
Оксид фосфора (III) (фосфористый ангидрид) P_2O_3 можно получить окислением фосфора при недостатке кислорода:



Это белое кристаллическое вещество. При растворении в воде фосфористый ангидрид образует соответствующую ему фосфористую кислоту H_3PO_3 :



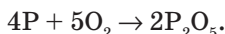
Фосфористая кислота H_3PO_3 является двухосновной кислотой, так как только два атома водорода в кислоте можно замещать металлом. Степень окисления фосфора в кислоте равна +3. Фосфористая кислота имеет следующую графическую формулу:



Фосфористая кислота и ее соли (фосфиты) являются довольно сильными восстановителями.

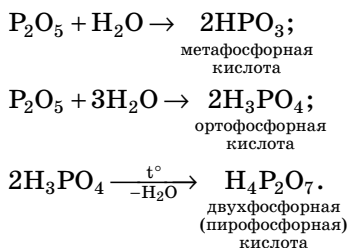
Оксид фосфора (V)

Оксид фосфора (V) (фосфорный ангидрид) P_2O_5 образуется при горении фосфора на воздухе или в атмосфере кислорода:



Оксид фосфора (V) — порошок белого цвета, очень гигроскопичен, т. е. поглощает влагу из воздуха, поэтому используется в лаборатории в качестве осушителя. P_2O_5 образует несколько модификаций, молекулы одной из них имеют состав P_4O_{10} .

Оксид фосфора (V) энергично реагирует с водой, в результате в зависимости от условий образуется ряд фосфорных кислот:



Фосфорная кислота

Наибольшее значение имеет ортофосфорная кислота H_3PO_4 , которую часто называют просто фосфорной кислотой. Это самая устойчивая кислота пятивалентного фосфора, так как другие кислоты (мета- и пироформа) при дальнейшем взаимодействии с водой переходят в ортофосфорную кислоту.

Фосфорная кислота представляет собой твердое бесцветное кристаллическое легкоплавкое вещество, хорошо растворимое в воде; она смешивается с водой в любых соотношениях. Фосфорная кислота — трехосновная кислота средней силы, она образует три ряда солей: средние (нормальные) — (орто)фосфаты, а также два типа кислых солей — гидрофосфаты и дигидрофосфаты.

Фосфорная кислота обладает всеми свойствами кислот: изменяет цвет индикаторов, реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, основными оксидами, основаниями и солями.

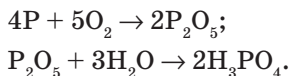
В промышленности фосфорную кислоту получают двумя методами.

1. Действие концентрированной серной кислоты на фосфат кальция:



Кислота, полученная этим методом, имеет невысокую степень чистоты и используется для производства фосфорных удобрений.

2. Более чистая кислота получается из свободного фосфора сжиганием его в кислороде и растворением фосфорного ангидрида в воде:



ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Свободный фосфор используют для производства спичек, фосфор входит в состав некоторых полупроводников, используется для получения фосфорной кислоты.

Фосфор, как и азот, — важнейший элемент для жизнедеятельности растений. Растения забирают фосфор из почвы, в результате чего последняя обедняется фосфором. Для восполнения содержания фосфора в почве применяют *фосфорные удобрения*, которые получают из фосфата кальция — главной составной части фосфоритов или апатитов. В качестве фосфорных удобрений применяют соли фосфорной кислоты.

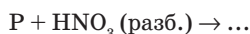
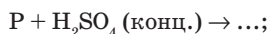
Простой суперфосфат — удобрение, основу которого составляет дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Другое фосфорное удобрение — *преципитат* $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Взаимодействием аммиака с фосфорной кислотой получают комплексные удобрения, содержащие одновременно два важнейших элемента: азот и фосфор. Это смешанные азотно-фосфорные удобрения: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — аммофос, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — диаммофос, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4NO_3 , KCl (или K_2SO_4) — нитрофоска (тройное удобрение, содержащее три элемента, необходимых для жизнедеятельности растений).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие важнейшие минералы, содержащие фосфор, вы знаете?
2. Как получают фосфор в промышленности?
3. Какие аллотропные модификации образует фосфор? Какими физическими свойствами характеризуются эти модификации?
4. Как фосфор реагирует с металлами? Как называются соединения фосфора с металлами? Напишите уравнения реакций.
5. С какими неметаллами может реагировать фосфор? Напишите уравнения реакций.
6. Закончите уравнения следующих реакций:

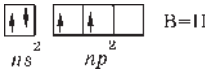


7. Назовите все известные вам фосфорные кислоты. Определите соответствующие им ангидриды кислот.
8. Напишите уравнения реакций, характеризующих химические свойства фосфорной кислоты.
9. Назовите методы получения фосфорной кислоты в промышленности. Напишите уравнения реакций, которые лежат в основе этих методов.
10. Назовите области применения фосфора и его соединений.

ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ IV ГРУППЫ

16.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Элементы углерод ${}_6\text{C}$, кремний ${}_{14}\text{Si}$, германий ${}_{32}\text{Ge}$, олово ${}_{50}\text{Sn}$ и свинец ${}_{82}\text{Pb}$ составляют главную подгруппу IV группы периодической системы. Это p -элементы. Атомы этих элементов имеют на внешнем энергетическом уровне по четыре электрона, что можно выразить общей электронной формулой $\dots ns^2np^2$, где n — номер периода. Графическая электронная формула валентного уровня в основном состоянии:



Таким образом, атомы этих элементов в основном состоянии двухвалентны, а их максимальная валентность, соответствующая возбужденному состоянию, $\dots ns^1np^3$, равна четырем. В соединениях они проявляют степени окисления -4 , $+2$ и $+4$.

Углерод и кремний являются неметаллами. Германий, олово и свинец — металлы. Так как кремний и германий расположены в периодической системе вблизи границы между металлами и неметаллами, то германий проявляет некоторые неметаллические свойства, а кремний — некоторые металлические свойства. У олова и свинца металлические свойства выражены еще сильнее, чем у германия; например, по физическим свойствам они относятся к типичным металлам.

Характерной особенностью элементов подгруппы углерода является способность их атомов образовывать цепи. Такая способность уменьшается от углерода к свинцу. Углерод может образовывать цепи практически неограниченной длины, в случае кремния устойчивы цепи до шести атомов, в случае германия — до трех, у олова — до двух атомов, а свинец таких цепей не образует. Некоторые характеристики элементов главной подгруппы IV группы и простых веществ приведены в таблице 16.1.

Таблица 16.1

Некоторые характеристики элементов главной подгруппы IV группы и простых веществ

Элемент	Символ	Электронная конфигурация валентного уровня	Радиус атома, нм	Потенциал ионизации, I, эВ	ОЭО	Свойства простого вещества		
						плотность, г/см ³	температура плавления, °С	температура кипения, °С
Углерод	${}_6\text{C}$	$\dots 2s^22p^2$	0,077	11,3	2,5	2,2	3500	—
Кремний	${}_{14}\text{Si}$	$\dots 3s^23p^2$	0,134	8,2	1,8	2,3	1410	2620
Германий	${}_{32}\text{Ge}$	$\dots 4s^24p^2$	0,139	7,9	1,8	5,3	937	1850
Олово	${}_{50}\text{Sn}$	$\dots 5s^25p^2$	0,158	7,3	1,7	7,3	232	2720
Свинец	${}_{82}\text{Pb}$	$\dots 6s^26p^2$	0,175	7,4	1,7	11,3	327	1751

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие элементы составляют главную подгруппу IV группы периодической системы?
2. Какую валентность и какие степени окисления могут проявлять элементы главной подгруппы IV группы?
3. Какие из элементов главной подгруппы IV группы являются металлами, а какие — неметаллами?

16.2. УГЛЕРОД

Нахождение в природе

Содержание углерода в земной коре составляет 0,35%. В природе углерод встречается в виде двух простых веществ — алмаза и графита, а также в виде разнообразных соединений. Он входит в состав торфа, каменного угля, нефти, сланцев и других органических веществ, природного газа (главным образом метана CH_4) и живых организмов. Кроме того, в природе очень часто распространены минералы, содержащие карбонат-ион: CaCO_3 — мел, мрамор, известняк, MgCO_3 — магнезит, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ — доломит, FeCO_3 — сидерит, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ — малахит. Углерод входит в состав гидрокарбонатов кальция и магния, которые содержатся в природных водах. В виде оксида углерода (IV) CO_2 он находится в атмосфере (объемная доля 0,03%).

УГЛЕРОД — ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Физические свойства и аллотропия

Углерод образует три аллотропные модификации: алмаз, графит и карбин.

Алмаз представляет собой бесцветное прозрачное кристаллическое вещество с высоким коэффициентом преломления света. Он не проводит электрического тока и плохо проводит тепло. Это самое твердое из известных нам веществ.

Графит отличается от алмаза по физическим свойствам. Он представляет собой темно-серое непрозрачное, жирное на ощупь вещество с металлическим блеском. Графит хорошо проводит электрический ток и лучше, чем алмаз, проводит тепло. Графит — сравнительно мягкое вещество, он легко оставляет полосы на бумаге. Разные физические свойства алмаза и графита объясняются их разным строением.

Структура алмаза построена таким образом, что по отношению к каждому атому углерода соседние с ним атомы расположены по вершинам описанного вокруг него тетраэдра (см. рис. 5.8). Все четыре связи между данным атомом и соседними равноценны, имеют одинаковую длину и одинаковую прочность. Симметричность и прочность этих связей приводят к тому, что алмаз является очень твердым.

В структуре графита атомы углерода расположены таким образом, что образуют плоские слои из сопряженных между собой правильных шестиугольников (см. тот же рисунок). Расстояние между соседними атомами углерода в плоскости приблизительно в 2,5 раза меньше расстояния между плоскостями. В результате связь между плоскостями значительно слабее, чем между атомами в одной плоскости, и при механической обработке или измельчении графит легко разделяется на чешуйки. Связь между атомами углерода в одной плоскости ковалентная, а связь между плоскостями металлическая, поэтому графит проводит электрический ток.

В структуре алмаза имеет место sp^3 -гибридизация валентных электронов, при которой связи характеризуются тетраэдрической симметрией (объемная структура). Структура графита с углами между связями 120° (плоская структура) соответствует sp^2 -гибридизации валентных электронов атома углерода. Естественно предположить, что должна существовать третья форма углерода, соответствующая sp -гибридизации (линейная структура), состоящая из длинных полимерных молекул, например $(-C\equiv C-)_x$. Действительно, в начале 1960-х гг. советские ученые получили такое вещество, которое назвали карбином. Позже карбин был найден в природе — в метеоритах.

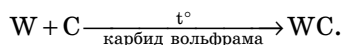
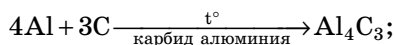
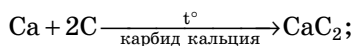
Карбин — вещество темного цвета, химически инертное. Оно выдерживает нагревание (без доступа воздуха) выше 2000°C . Карбин интересует ученых и инженеров как материал для сверхпрочных волокон, а также для полупроводников, которые могут выдерживать высокие температуры. Карбин состоит из длинных полимерных молекул $(=C=C=C=)_n$ или $(-C\equiv C-C\equiv C-)_n$.

Аморфный углерод, который образуется при неполном сгорании органических веществ в виде древесного угля, сажи и т. п., состоит из очень мелких плохо сформированных кристаллов графита с не совсем правильной структурой.

Химические свойства

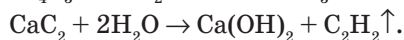
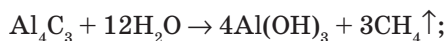
При обычных условиях углерод малоактивен, но при высоких температурах становится химически активным.

Реакции с металлами. Углерод при высоких температурах реагирует с металлами, образуя карбиды:

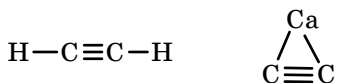


Во всех этих реакциях углерод является окислителем.

Карбиды металлов представляют собой твердые кристаллические вещества. Карбиды активных металлов реагируют с водой, образуя углеводороды. Например, при гидролизе карбида алюминия получается метан CH_4 , а при гидролизе карбида кальция — ацетилен C_2H_2 :



Это означает, что карбид алюминия является производным метана, а карбид кальция — производным ацетилена. Действительно, структуры ацетилена и карбида кальция следующие:



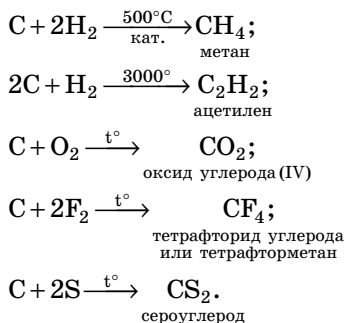
Степень окисления углерода в карбиде кальция -1 , а валентность углерода IV.

В промышленности карбид кальция получают не из металлического кальция, а из более дешевого оксида кальция (негашеная известь) по реакции

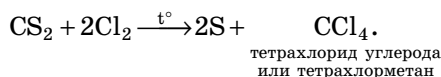


Эта реакция сильно эндотермическая, но она идет при высокой температуре (в электропечи), так как сопровождается увеличением числа молей газа (и соответственно энтропии).

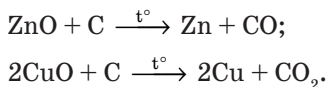
Реакции с неметаллами. При нагревании углерод реагирует со многими неметаллами, в том числе с водородом (в присутствии катализатора), кислородом, фтором, серой (в реакциях с неметаллами углерод является восстановителем):



С хлором углерод непосредственно не взаимодействует, поэтому соединения углерода с хлором получают косвенным путем:



Реакции со сложными веществами. При нагревании углерод восстанавливает некоторые металлы из их оксидов:



Чем активнее металл, который образуется при восстановлении, тем выше температура реакции. Углерод не может восстановить из оксидов такие активные металлы, как щелочные.

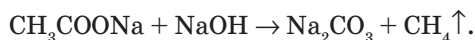
ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

С водородом углерод образует большое число соединений, которые называются *углеводородами* (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 и др.). Углерод входит в состав всех органических веществ, которые изучает *органическая химия*.

Простейшее соединение углерода с водородом метан CH_4 представляет собой бесцветный газ без запаха, легче воздуха, малорастворимый в воде. Он входит в состав природного газа. Метан горит с большим выделением тепла:



В лаборатории метан получают при нагревании смеси ацетата натрия с едким натром:



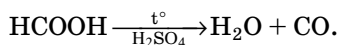
КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА

Углерод образует два оксида — оксид углерода (II) и оксид углерода (IV).

Оксид углерода (II)

Оксид углерода (II) CO — несолеобразующий оксид, который имеет техническое название генераторный газ. Это токсичный газ без цвета и запаха. Он образуется при неполном сгорании угля, углеводородов и других веществ, содержащих углерод.

В лаборатории CO получают при нагревании щавелевой кислоты HCOOH с концентрированной серной кислотой:



В промышленности CO получают пропусканием воздуха через слой раскаленного угля в аппаратах, которые называются *газогенераторами*. В нижней части газогенератора идет реакция

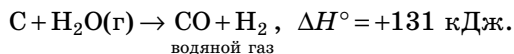


Образовавшийся углекислый газ проходит через слой угля, окисляя его до оксида углерода (II):



Первая реакция экзотермическая, вторая — эндотермическая. В целом процесс экзотермический, поэтому в печи поддерживается необходимая температура. Если печь продувается воздухом, то полученный газ содержит также азот; если же продувается кислород, то основную часть получаемого газа составляет CO.

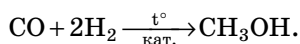
При действии на раскаленный уголь водяного пара образуется водяной газ:



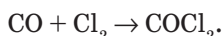
Генераторный газ и водяной газ используются как топливо, а также для различных синтезов.

Оксид углерода (II) обладает способностью к реакциям присоединения. Например, он может присоединять кислород с большим выделением энергии, поэтому при высоких температурах он является хорошим восстановителем. Это используют, например, в металлургии (см. п. 9.6).

Взаимодействием оксида углерода (II) с водородом при нагревании в присутствии катализатора получают метанол CH₃OH:



При пропускании смеси оксида углерода (II) с хлором над активированным углем (который служит катализатором) при небольшом нагревании получают фосген COCl₂:



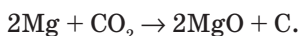
Токсичное действие оксида углерода (II) на животных связано с тем, что он образует продукты соединения с гемоглобином крови; после этого гемоглобин теряет способность соединяться с кислородом и переносить его с током крови.

Оксид углерода (IV)

Оксид углерода (IV) CO_2 (углекислый газ, угольный ангидрид) — солеобразующий оксид — представляет собой бесцветный газ тяжелее воздуха, растворимый в воде. При высоком давлении CO_2 переходит в жидкое состояние. В таком виде его хранят и транспортируют в стальных баллонах. Если резко уменьшить давление, открыв баллон, то часть жидкого CO_2 испарится, при этом сильно понизится температура, поэтому другая часть CO_2 перейдет в твердое состояние. Твердый CO_2 называют сухим льдом, он имеет температуру -78°C . При атмосферном давлении твердый CO_2 непосредственно переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. Такой процесс называется *сублимацией*.

Животные и растения в процессе дыхания поглощают кислород и выделяют углекислый газ; в процессе фотосинтеза зеленые растения поглощают углекислый газ и выделяют кислород.

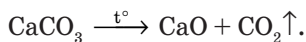
Углекислый газ не горит и не поддерживает горения. Он проявляет окислительные свойства, так как углерод в нем находится в высшей степени окисления +4. Например, при нагревании CO_2 может окислять самые активные металлы:



В лаборатории углекислый газ получают действием соляной кислоты на карбонат кальция — мрамор:



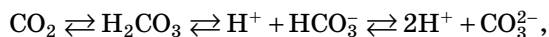
В промышленности его получают при обжиге известняка CaCO_3 :



Одновременно образуется негашеная известь CaO .

Угольная кислота

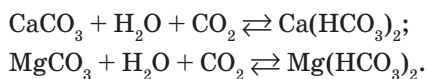
При растворении оксида углерода (IV) в воде образуется очень слабая угольная кислота H_2CO_3 , которая неустойчива и легко распадается на ангидрид и воду. Это двухосновная кислота, поэтому она диссоциирует ступенчато. В результате в водных растворах оксида углерода (IV) существует равновесие



которое сильно смещено влево.

Угольная кислота образует средние и кислые соли. Средние соли угольной кислоты — *карбонаты*. Большинство карбонатов нерастворимо в воде, растворимы только карбонаты щелочных металлов и аммония. Растворимые карбонаты гидролизуются, их водные растворы имеют щелочную реакцию.

Кислые соли угольной кислоты — *гидрокарбонаты*; многие из них растворимы в воде. В природе гидрокарбонаты образуются в результате действия углекислого газа и воды на природные карбонаты:



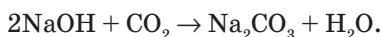
При кипячении растворов, содержащих гидрокарбонаты, это равновесие смещается влево и выпадает осадок карбоната.

При действии сильных кислот на карбонаты или гидрокарбонаты выделяется углекислый газ:

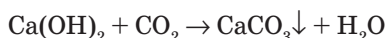


Эта реакция используется в пенных огнетушителях. Так как при реакции образуется раствор сильного электролита, который проводит электрический ток, пенным огнетушителем нельзя тушить пламя на электропроводке. В этом случае применяют огнетушители, наполненные жидким CO_2 .

Соли угольной кислоты можно получать взаимодействием CO_2 со щелочами:



Реакция



применяется для обнаружения углекислого газа. Если пропустить CO_2 через раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то сначала появляется белый осадок нерастворимого карбоната кальция, который потом растворяется в результате образования кислой соли:



ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Каменный уголь, нефть, природный газ, торф и другие вещества, в состав которых входит углерод, используются как энергоносители.

Как самый твердый материал, алмаз применяется для бурения горных пород, резки стекла, обработки твердых материалов. Большие алмазы используются в ювелирном деле: они имеют очень высокую стоимость.

В настоящее время для технических целей производятся искусственные (синтетические) алмазы из графита. Превращение «графит → алмаз» представляет собой эндотермический процесс, который сопровождается уменьшением объема (так как плотность графита на ~ 30% меньше плотности алмаза). Согласно принципу Ле Шателье, для превращения графита в алмаз требуются высокое давление и высокая температура. Синтез алмазов производят при давлениях в тысячи мегапаскалей и температурах от 1500 до 3000°C.

Так как графит обладает хорошей электропроводностью, он используется для изготовления электродов, различных контактов, щеток электромоторов и т. д. Из смеси графита с глиной делают специальные тигли для плавления металлов. Графит применяется также в производстве карандашей, смазочных средств.

Аморфный углерод в виде сажи используется для производства красок (в том числе типографской), а также как наполнитель при производстве резины. Активированный уголь (аморфный углерод, обработанный перегретым водяным паром для удаления смолистых веществ), имеющий высокую пористость, находит применение как адсорбент (поглотитель некоторых веществ), в том числе в противогасах и в медицине.

В металлургии в качестве восстановителя широко используется кокс, который является продуктом сухой перегонки (нагрева без доступа воздуха) специальных сортов угля. Каменный уголь представляет собой очень сложную смесь

органических веществ, состоящих из углерода, водорода, кислорода, азота, серы и других элементов. При нагревании каменного угля без доступа воздуха (чтобы избежать окисления) происходит частичное разложение этих веществ. При этом выделяются в газообразном состоянии соединения (вода H_2O , сероводород H_2S , аммиак NH_3 , метан CH_4 , бензол C_6H_6 , оксид углерода (II) CO и др.), содержащие водород, кислород, серу, азот и некоторые другие элементы. Остаток (кокс) имеет более высокое содержание углерода по сравнению с исходным каменным углем. Кокс можно получать только из сортов каменного угля с высоким содержанием углерода. Такие сорта каменного угля называются *коксующимися углями* (например, антрацит).

Карбид кальция используется для получения ацетилена C_2H_2 , который служит сырьем для органических синтезов, карбид кремния применяется как абразивный материал, а карбид вольфрама WC — для производства твердых сплавов (победит). Карбид железа Fe_3C (цементит) придает стали твердость.

Тетрахлорметан CCl_4 и сероуглерод CS_2 находят применение как растворители. Преимущество CCl_4 как растворителя состоит в том, что он негорюч.

Оксид углерода (II) используется в производстве метанола CH_3OH и формальдегида CH_2O , которые, в свою очередь, служат исходными веществами для синтеза других органических веществ.

Оксид углерода (IV) применяется в пищевой промышленности для производства газированных напитков (лимонад, пепси-кола, шипучие вина), а также для консервирования пищевых продуктов. Твердый CO_2 (сухой лед) используется для получения низких температур (до -78°C), сжатый CO_2 — в огнетушителях и других системах для тушения пожаров.

Природные карбонаты (известняк, доломит, мрамор) находят широкое применение в металлургии и строительстве. Большие количества известняка идут на производство негашеной извести CaO и цемента. В сельском хозяйстве известняки и доломиты применяют для нейтрализации кислых почв.

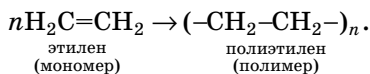
Карбонат натрия используется в производстве мыла и стекла, а также для создания щелочной среды (например, в фотографии). Гидрокарбонат натрия применяется в медицине и в пищевой промышленности (под названием питьевая сода). Карбонат натрия в виде кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в промышленности называют *кристаллической содой*, а безводный карбонат натрия Na_2CO_3 — *кальцинированной содой*.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Очень важными соединениями углерода, которые широко используются в промышленности, сельском хозяйстве и в быту, являются органические полимеры.

Полимерами (от греч. *polymerēs* — состоящий из многих частей, многообразный) называют вещества, которые образуются в результате реакций соединения большого числа одинаковых молекул в более крупные молекулы. Реакции образования полимеров называются *реакциями полимеризации*, а вещества, вступающие в такие реакции, — *мономерами* (от греч. *mónos* — один).

Например, молекулы органического вещества этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, содержащие двойную связь, в определенных условиях вступают в реакцию полимеризации, образуя за счет раскрытия двойной связи органический полимер — *полиэтилен*:



Молекулы полимера состоят из большого числа повторяющихся одинаковых, сравнительно простых по строению, структурных элементов — *элементарных звеньев* (в данном примере $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Число n , показывающее, сколько молекул соединилось, образовав молекулу полимера, называется *степенью полимеризации*. Молекулярная масса полимера равна произведению молекулярной массы элементарного звена на степень полимеризации. Обычно продукт реакции полимеризации содержит молекулы полимера с разной величиной n и разной молекулярной массой, поэтому для характеристики продуктов полимеризации используют величину *средней степени полимеризации* и *средней молекулярной массы*. Эти две величины являются очень важными характеристиками полимера, так как от них зависят его свойства.

Молекулярная масса полимера может быть очень большой (порядка 10^5 – 10^6). Полимеры с такими большими значениями молекулярной массы называются *высокомолекулярными соединениями*, или *макромолекулами*. Обычно эти термины употребляют по отношению к полимерам со степенью полимеризации n порядка 10 000 и выше. Высокая степень полимеризации приводит к тому, что у макромолекул появляются новые свойства по сравнению с более низкомолекулярными веществами. Синтетические материалы, созданные на основе высокомолекулярных соединений, находят широкое применение и в больших масштабах производятся химической промышленностью.

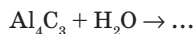
По своему происхождению органические полимеры делятся на две группы: природные и синтетические. *Природные полимеры* — это такие продукты животного и растительного происхождения, как шерсть, кожа, шелк, хлопок, древесная целлюлоза, натуральный каучук и др. Иногда природный полимер подвергают обработке, изменяя его состояние, например, растворяют в специальном растворителе, а затем осаждают в виде волокон для изготовления тканей. Полученные таким образом материалы называются *искусственными материалами*. В других случаях сам полимер получают путем химического синтеза — в таком случае изготовленные из него материалы называют *синтетическими*.

В настоящее время создается и используется на практике все большее число синтетических полимеров, которые имеют уникальные свойства: легкость и прочность, стойкость к износу и трению, гибкость, прозрачность и т. д. Плотность большинства органических полимеров меньше плотности такого легкого металла, как алюминий. В отличие от металлов, органические полимеры не подвергаются электрохимической коррозии. На многие из них не действуют кислоты и щелочи. Органические полимеры с успехом заменяют такие ранее применявшиеся материалы, как металлы, натуральные волокна, натуральный каучук, древесина.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие элементы составляют подгруппу углерода?
2. Напишите электронную формулу и графическую электронную формулу для атома углерода. Какие валентности и степени окисления может проявлять углерод?
3. В виде каких веществ углерод встречается в природе?
4. Объясните различия в свойствах алмаза и графита на основании их строения.

- Приведите примеры реакций углерода с неметаллами. Напишите уравнения реакций.
- Какие карбиды металлов вы знаете? Расскажите об их свойствах. Закончите уравнения реакций:



- Приведите примеры реакций, в которых углерод является: а) окислителем; б) восстановителем.
- Напишите уравнения реакций получения СО и СО₂.
- Какие химические свойства характерны для оксида углерода (IV)? Напишите уравнения реакций. Какая реакция используется для обнаружения оксида углерода (IV)?
- Назовите характерные свойства угольной кислоты. Какие типы солей образует эта кислота? Приведите примеры.
- Назовите области применения: а) алмаза и графита; б) углекислого газа; в) карбонатов и гидрокарбонатов.

16.3. КРЕМНИЙ

Нахождение в природе

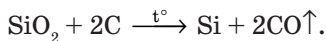
По распространенности в земной коре ($\omega = 26,0\%$) кремний занимает второе место после кислорода. Он встречается в природе только в виде соединений — оксида кремния (IV) SiO₂ и силикатов (солей кремниевой кислоты).

Оксид кремния (IV) встречается в виде минерала кварца. Обычный песок состоит главным образом из кварца. Крупные кристаллы кварца, окрашенные в фиолетовый цвет, носят название аметиста. Микроскопические кристаллы кварца с примесью других минералов образуют горные породы: агат, яшму, оникс и др. В природе широко распространены алюмосиликаты — силикаты, содержащие оксид алюминия: каолин (главная составная часть глины) Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O, полевого шпата (ортоклаз) K₂O·Al₂O₃·6SiO₂, слюда K₂O·3Al₂O₃·6SiO₂·2H₂O. Смесь кварца, полевого шпата и слюды составляет горную породу гранит.

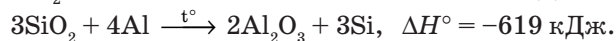
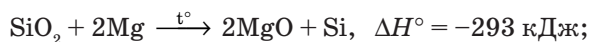
КРЕМНИЙ — ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Получение

В промышленности кремний получают восстановлением оксида кремния (IV) SiO₂ углеродом (в виде кокса) в электропечах. При этом образуется кристаллический кремний:



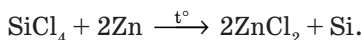
В лаборатории кремний получают восстановлением SiO₂ магнием или алюминием при высокой температуре:



Для того чтобы реакция началась, смесь нагревают в одном месте, зажигая положенный в нее кусочек магния. После того как реакция начнется, высокая тем-

пература поддерживается теплом, выделяющимся при реакции. По окончании реакции для отделения образовавшегося оксида магния от непрореагировавшего оксида кремния смесь промывают сначала соляной, потом фтороводородной кислотой: оксид магния растворяется в соляной кислоте, а оксид кремния — во фтороводородной; кремний с этими кислотами не реагирует. Таким образом получают аморфный кремний.

Кремний, полученный этими двумя методами, содержит много примесей, так как примеси содержались в исходном веществе — оксиде кремния (песок). Очень чистый кремний получают при восстановлении хлорида кремния (IV) SiCl_4 металлическим цинком при высокой температуре:



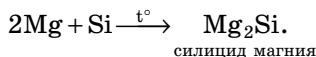
Физические свойства

Кремний образует две аллотропные модификации: кристаллический кремний и аморфный. *Кристаллический кремний* — твердое вещество темно-серого цвета с металлическим блеском. Он имеет высокую температуру плавления (1480°C). *Аморфный кремний* — бурый порошок.

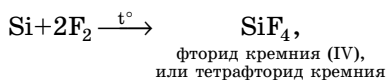
Химические свойства

При низких температурах кремний химически малоактивен. Аморфный кремний активнее кристаллического.

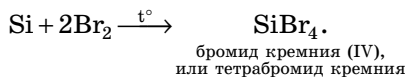
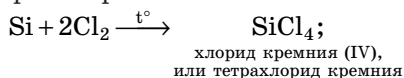
Реакции с металлами. При нагревании кремний реагирует со многими металлами, образуя силициды. Например:



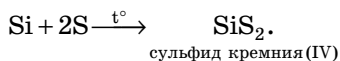
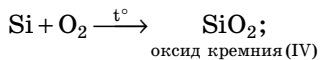
Реакции с неметаллами. Из галогенов при обычной температуре кремний соединяется только со фтором:



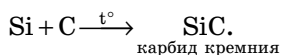
а при нагревании — с хлором и бромом:



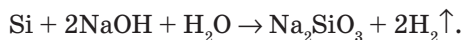
С кислородом и серой кремний реагирует при нагревании:



При высокой температуре кремний соединяется с углеродом:



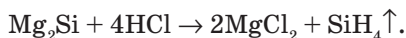
Реакции со сложными веществами. Кислоты (кроме смеси азотной и фтороводородной кислот) не действуют на кремний. Щелочи реагируют с кремнием:



БЕСКИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

Водородные соединения кремния

Водородные соединения кремния (силаны) аналогичны углеводородам и имеют общую формулу $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, где $n = 1-6$. Простейшее соединение кремния с водородом — силан SiH_4 — представляет собой бесцветный газ с характерным запахом, очень токсичный. Так как кремний не соединяется с водородом непосредственно, силан получают действием соляной кислоты на силицид магния Mg_2Si :



При этом кроме SiH_4 образуется смесь других силанов. По физическим свойствам они похожи на соответствующие углеводороды, а по химическим свойствам резко отличаются от них более высокой реакционной способностью.

На воздухе силан загорается, при его горении выделяется большое количество теплоты:



Чистый карбид кремния

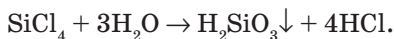
Чистый карбид кремния SiC представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, не реагирующее с кислотами. Технический карбид кремния (карборунд) имеет темно-серый цвет. Его получают нагреванием смеси оксида кремния (IV) с углем в электропечи при высокой температуре, так как это эндотермическая реакция:



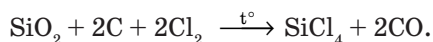
Карборунд имеет твердость, близкую к твердости алмаза.

Тетрахлорид кремния

Тетрахлорид кремния SiCl_4 — бесцветная летучая (легко испаряющаяся) жидкость. Это вещество реагирует с парами воды:



В промышленности тетрахлорид кремния получают нагреванием смеси оксида кремния (IV) с углем в токе сухого хлора:



Так как тетрахлорид кремния — летучее вещество, его можно легко очищать перегонкой (дистилляцией). Поэтому SiCl_4 используют для производства очень чистого оксида кремния (IV).

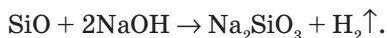
КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

С кислородом кремний образует два оксида: оксид кремния (II) и оксид кремния (IV).

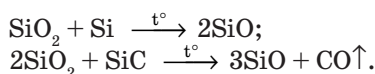
Оксид кремния (II)

Оксид кремния (II) SiO — несолеобразующий оксид — представляет собой желтовато-коричневое твердое вещество, медленно окисляющееся кислородом воздуха.

Оксид кремния (II) легко растворяется в щелочах, при этом кремний окисляется до степени окисления +4, а водород восстанавливается до простого вещества; образующаяся соль (силикат) соответствует другому оксиду — SiO_2 :

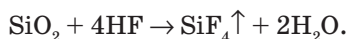


SiO можно получить путем восстановления SiO_2 кремнием или карбидом кремния:



Оксид кремния (IV)

Оксид кремния (IV) SiO_2 (кремниевый ангидрид, кремнезем) — это бесцветное твердое вещество, нерастворимое в воде. Характерное химическое свойство оксида кремния (IV) — это реакция с плавиковой (фтороводородной) кислотой:

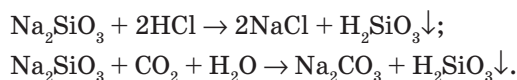


Другие кислоты не действуют на этот оксид.

Кремниевому ангидриду соответствуют кремниевые кислоты общей формулы $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$, например метакремниевая кислота H_2SiO_3 (или $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), ортокремниевая кислота H_4SiO_4 (или $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), двухкремниевая кислота $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (или $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$).

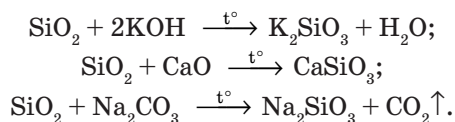
Кремниевая кислота

Метакремниевая кислота или просто кремниевая кислота H_2SiO_3 — очень слабая, практически нерастворимая в воде. Она образуется при действии других кислот на ее соли, причем даже такая слабая кислота, как угольная, вытесняет кремниевую кислоту из ее солей:



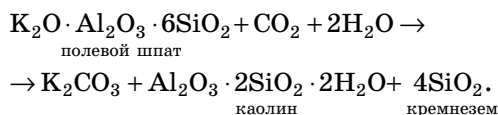
Соли кремниевых кислот — *силикаты*. Только силикаты щелочных металлов растворимы в воде, причем их растворы имеют сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза. Силикаты других металлов нерастворимы в воде.

В промышленности силикаты получают сплавлением оксида кремния (песок) со щелочами, основными оксидами или карбонатами, например:



Силикаты натрия и калия получили название *растворимого стекла* благодаря внешнему сходству со стеклом и растворимости в воде.

Природные силикаты представляют собой соли разных кремниевых кислот. Алюмосиликаты имеют общую формулу $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$. Так как кремниевая кислота слабее угольной, в природе под действием воды и углекислого газа алюмосиликаты подвергаются гидролизу (выветриванию) с образованием глины и песка. Например, при выветривании полевого шпата (ортоклаза) образуется карбонат калия, каолин и кремнезем:



ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

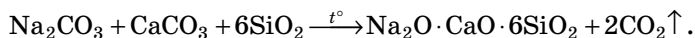
Очень чистый кремний используют как полупроводник. Полупроводниковые приборы на основе кремния выдерживают температуры до 250°C.

В черной металлургии кремний применяется при производстве стали как восстановитель (он восстанавливает до металла оксиды железа, присутствующие в исходном сырье), а также как добавка к стали для улучшения ее свойств; на сталь, в которой массовая доля кремния около 18%, не действуют кислоты. Для металлургических целей не требуется чистый кремний — можно использовать сплав кремния с железом, который называется *ферросилицием*. Этот сплав получают путем восстановления углем (коксом) смеси железной руды и кремнезема при высокой температуре.

Карборунд, имеющий большую твердость, используют как абразивный материал для шлифовки различных материалов, в том числе в оптической промышленности. Так как карборунд обладает значительной электропроводностью и высокой температурой плавления, он применяется также для изготовления нагревательных элементов электропечей.

Природный кремнезем и силикаты используются в производстве стекла, керамики и строительных материалов (кирпич, цемент). Чистый оксид кремния (IV) пропускает ультрафиолетовые лучи, поэтому он применяется в оптике. Кристаллы SiO_2 используются также в качестве генераторов ультразвука. Из стеклообразного SiO_2 изготавливают химическую посуду и аппаратуру для химической промышленности, так как он более стоек, чем обычное стекло к действию кислот и других реактивов. Кварцевое стекло, изготовленное из оксида кремния (IV), имеет коэффициент термического расширения в шесть раз меньший, чем обычное стекло, поэтому посуда из кварцевого стекла выдерживает резкие изменения температуры без разрушения. Температура размягчения кварцевого стекла значительно выше, чем у обычного стекла, поэтому из него производят аппаратуру для работы при высоких температурах.

Обычное *стекло* представляет собой смесь силикатов среднего состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Его получают сплавлением соды Na_2CO_3 , известняка CaCO_3 и песка SiO_2 :



(при высоких температурах менее летучий ангидрид может вытеснять более летучий из солей). Реакция идет при температуре $\sim 1400^\circ\text{C}$.

Стекло получается при быстром охлаждении расплава (вещества в жидком состоянии), когда из-за высокой вязкости расплава и сложной формы частиц вещество не успевает образовать кристаллы. Поэтому стекло (стеклообразное состояние вещества) называют еще *переохлажденной жидкостью*.

Если в кристаллических телах физические свойства (например, показатель преломления света, теплопроводность) различны вдоль разных направлений в кристалле, то у стекла свойства не зависят от направления.

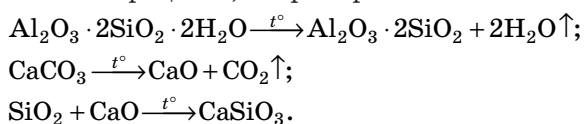
Стеклообразные вещества не имеют точной температуры плавления, переход в жидкое состояние происходит постепенно, поэтому вместо температуры плавления для стекла используют другую характеристику — *температуру размягчения*. Это приблизительная величина, которая показывает, при какой температуре стекло начинает заметно терять твердость и приобретает способность к деформации.

Путем частичной замены оксида натрия, кальция или кремния на оксиды других элементов получают специальные сорта стекол. Например, стекла с более высокой температурой размягчения, чем обычное стекло, содержат V_2O_5 . Различные цветные стекла получают введением в стекло оксида хрома (III) (зеленое), соединений марганца (фиолетовое), коллоидного золота (рубиновое) и т. д. Оптическое стекло с большим показателем преломления содержит оксид свинца PbO . Некоторые сорта стекол разработаны с расчетом на то, чтобы в него можно было впаивать металл, что важно для изготовления электровакуумных приборов. Для этого коэффициенты термического расширения стекла и металла (чаще всего молибдена) должны быть близки, чтобы спай не разрушался при нагревании.

В настоящее время применение стекла очень разнообразно: в строительстве, для изготовления посуды, в оптической промышленности. Из стеклянных волокон изготавливаются стеклоткани, которые не горят и устойчивы к действию химических реактивов. Из стеклянного волокна в сочетании с пластическими массами (органическими полимерами) получают композитный материал *стеклопластик*, который применяется, например, в судостроении. Особо чистое стекло используется для изготовления световодов, по которым передается информация; свет по таким световодам может проходить расстояние в несколько сотен километров.

Для производства *кирпича и керамики* смесь глины и кремнезема нагревают при температуре около $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$. Керамика представляет собой мелкокристаллический материал, т. е. спаянные между собой мелкие кристаллы. Люди научились изготавливать керамические изделия еще в глубокой древности.

Цемент получают прокаливанием смеси глины, известняка и кремнезема. При этом происходят сложные процессы, например:



При действии на цемент воды происходит образование кристаллогидратов и гидролиз. За счет этого вся масса твердеет и образуется искусственный камень. В строительстве к цементу добавляют крупный песок и гравий, полученный материал называют *бетоном*. Материал, содержащий стальной каркас, заполненный бетоном, называется *железобетоном*.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите электронную формулу и графическую электронную формулу для атома кремния.
2. Сравните строение атома кремния и углерода. На основании этого определите, как должны отличаться свойства кремния от свойств углерода.
3. Может ли кремний находиться в природе в виде простого вещества? Назовите наиболее распространенные природные соединения кремния.
4. Какой состав имеют следующие минералы и горные породы: а) кварц; б) глина; в) полевошпат; г) гранит?
5. Каким способом получают кремний: а) в лаборатории; б) в промышленности?
6. Напишите уравнения реакций, которые характеризуют свойства оксида кремния (IV).
7. Опишите физические и химические свойства кремниевой кислоты.
8. Какая кислота слабее — кремниевая или угольная? Как это доказать с помощью химических реакций?
9. Какие вещества называются силикатами?
10. Расскажите о применении кремния и его соединений.
11. Что такое стекло?
12. Расскажите о применении природных и искусственных силикатов.

ХИМИЯ И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

17.1. ЭКОЛОГИЯ. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Взаимодействие живых организмов между собой и с окружающей средой изучает наука *экология*. Современная экология обращает особое внимание на то, как влияет деятельность человека на окружающую среду.

До наступления промышленной революции воздействие человека на окружающую среду было сравнительно небольшим и обратимым. Оно состояло главным образом в том, что вырубались леса, чтобы использовать землю для сельского хозяйства. Если же использование земли для сельского хозяйства прекращалось, то на этом месте через некоторое время снова вырастал лес и восстанавливалось экологическое равновесие.

Начиная с XIX в. объем промышленного производства начал быстро расти. Развивались химическая промышленность, металлургия, все больше использовались нефть и каменный уголь. В окружающую среду стало попадать все больше неорганических и органических веществ. Многие из этих веществ токсичны для растений и животных, не перерабатываются бактериями и, попадая в природу, приводят к нарушению экологического равновесия.

В настоящее время масштабы воздействия человека на окружающую среду приблизились к масштабам естественных процессов. В окружающую среду попадает около 3 млн химических соединений, в том числе таких, которые не встречаются в природе.

Возникла проблема защиты окружающей среды от химического и других видов загрязнений.

Будущий инженер должен знать, как производственная деятельность влияет на окружающую среду. Это поможет найти способы ограничить отрицательное воздействие деятельности человека на то, что нас окружает и частью чего мы являемся, — на природу.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое экология, что изучает эта наука?
2. Почему в настоящее время так важна проблема охраны окружающей среды?
3. Почему инженер должен иметь представление о проблемах окружающей среды?

17.2. СОСТАВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Главными составными частями окружающей среды являются атмосфера, гидросфера и литосфера.

Атмосфера — это газовая оболочка, окружающая поверхность нашей планеты. Атмосфера имеет массу $2 \cdot 10^{18}$ кг, причем 50% этой массы находится в нижнем слое (до 5 км). Состав сухого атмосферного воздуха у поверхности Земли приведен в таблице 17.1. Кроме веществ, перечисленных в таблице, в атмосфере содержатся в небольших количествах около 500 органических соединений. Некоторые вещества находятся в атмосфере в виде аэрозолей (взвесей твердых и жидких частиц в газообразной среде). Это оксид кремния и силикаты, соли, содержащиеся в морской воде, которые попадают в атмосферу с поверхности суши и океана при штормах.

Таблица 17.1

Состав воздуха у поверхности Земли

Вещество	Объемная доля, %	Вещество	Объемная доля, %
Азот	78,084	Оксид азота (I)	$5 \cdot 10^{-5}$
Кислород	20,947	Ксенон	$8,7 \cdot 10^{-6}$
Аргон	0,934	Оксид серы (IV)	$7 \cdot 10^{-6}$
Углекислый газ	$3,27 \cdot 10^{-2}$	Озон	$\leq 2 \cdot 10^{-6}$ (зимой)
Неон	$1,818 \cdot 10^{-3}$	Озон	$\leq 7 \cdot 10^{-6}$ (летом)
Гелий	$5,24 \cdot 10^{-4}$	Оксид азота (IV)	$2 \cdot 10^{-6}$
Метан	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Оксид углерода (II)	$5 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-6}$
Криптон	$1,14 \cdot 10^{-4}$	Оксид азота (II)	$1 \cdot 10^{-4}$
Водород	$5 \cdot 10^{-6}$	Аммиак	$1 \cdot 10^{-4}$

Некоторые из газообразных компонентов воздуха, такие как азот, инертные газы, присутствуют в атмосфере постоянно. Другие вещества, например озон O_3 , метан CH_4 , оксиды азота, аммиак NH_3 , сернистый газ SO_2 , быстро вступают в химические реакции и поэтому существуют в атмосфере недолго. Их количества пополняются за счет естественных (а теперь в значительной степени и искусственных) источников.

Углекислый газ CO_2 выделяется в атмосферу в процессе дыхания живых организмов, а также при горении органических веществ и поглощается зелеными растениями. Кислород, наоборот, поглощается в процессе дыхания и выделяется зелеными растениями. В результате содержание углекислого газа и кислорода в атмосфере остается приблизительно постоянным.

Общее количество воды в атмосфере около $1,4 \cdot 10^{16}$ кг. Пары воды, содержащиеся в атмосфере, поглощают солнечную энергию и излучение земной поверхности, согревая таким образом Землю. Водяные пары конденсируются и выпадают на поверхность Земли в виде атмосферных осадков (дождя и снега); вместо них в атмосферу попадают новые порции воды за счет испарения ее с поверхности Земли.

Гидросфера — это водная оболочка Земли, т. е. вода океанов, морей, рек, прудов, болот, а также подземная вода. Вода занимает около 71% земной поверхности. Общая масса воды в гидросфере равна $1,4 \cdot 10^{21}$ кг, 96% этой массы приходится на океаны. Общая масса подземных вод составляет $6 \cdot 10^{19}$ кг, вода в ледниках — $2,9 \cdot 10^{19}$ кг, в озерах — $7,5 \cdot 10^{17}$ кг, в реках — $1,2 \cdot 10^{15}$ кг, в почве — $7,5 \cdot 10^{16}$ кг.

В природной воде растворены разнообразные вещества: соли, газы, а также органические соединения — продукты жизнедеятельности растений и животных.

Наиболее чистой является вода атмосферных осадков. Состав подземной, озерной и речной воды может изменяться в зависимости от того, с какими почвами и минералами она контактирует. Чаще всего в ней содержатся катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} и анионы HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} .

Состав океанской воды примерно постоянен, массовая доля растворенных в ней солей составляет около 3,5% ($\sim 4,5 \cdot 10^{19}$ кг), главными являются (в порядке уменьшения содержания) катионы Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и K^+ , анионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и Br^- . Всего в океанской воде содержится в измеримых количествах около 50 химических элементов. Океан может служить источником многих элементов, например, уже сейчас в промышленном масштабе из океанской воды получают магний.

Из газов в природной воде растворены кислород, азот и углекислый газ, иногда в ней содержатся сероводород H_2S и аммиак NH_3 , образующиеся при разложении органических веществ.

Пресная (содержащая мало солей) вода составляет лишь около 3% всей природной воды, причем 3/4 пресной воды в виде льда сосредоточены в Арктике и Антарктике.

Литосфера — это твердая оболочка Земли. Она включает ~ 3000 минералов. Самые важные из них — силикаты, оксиды и гидроксиды, карбонаты, сульфиды, сульфаты, фосфаты и галогениды, а также вещества органического происхождения.

Биосфера — оболочка Земли, состоящая из живого вещества и продуктов жизнедеятельности живых организмов (почва, торф, каменный уголь, нефть, природный газ, сланцы), охватывает часть атмосферы, гидросферу и верхнюю часть литосферы.

На Земле имеется почти 10 млн видов животных, растений, микроорганизмов. Общая масса живых организмов $\sim 2,7 \cdot 10^{15}$ кг. Одним из главных свойств живого вещества является накопление и сохранение в своей биомассе энергии солнечного излучения. Хотя на растения приходится только около 300 тыс. видов, именно они благодаря способности к фотосинтезу* составляют основу биосферы.

Многие живые существа способны накапливать некоторые химические элементы и соединения. Так, моллюски накапливают из морской воды медь; медузы — цинк, олово, свинец; губки — иод. Морские организмы содержат бора, калия и серы в десятки раз больше, чем морская вода; железа, серебра, брома — в сотни раз; кремния и фосфора — в тысячи; меди и иода — в десятки тысяч; цинка и марганца — в сотни тысяч раз.

Таким образом, для любых организмов, в том числе для млекопитающих и человека, большое значение имеет состав окружающей среды. Повышение концентрации некоторых веществ в окружающей среде может привести к увеличению их содержания в организме растений и животных, а это может иметь отрицательные последствия для биосферы.

* *Фотосинтез* — образование органических веществ из неорганических под действием солнечной энергии.

1. Назовите основные оболочки Земли и их особенности.
2. Каков химический состав атмосферы, гидросферы и литосферы?
3. Что подразумевается под понятием «биосфера»?

17.3. ИСТОЧНИКИ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Во всех оболочках нашей планеты присутствует большое количество химических соединений. В результате длительной эволюции состав каждой из этих оболочек стал относительно постоянным. В природе выработались механизмы переработки веществ, которые загрязняют окружающую среду через *естественные источники*. Таковыми являются: деятельность вулканов, землетрясения, ураганы, выделения бактерий и т. д.

Однако в последние столетия к естественным источникам все больше добавляются *искусственные, антропогенные* (связанные с деятельностью человека) источники загрязнения. Для многих продуктов, получаемых в процессе производственной деятельности человека, в природе нет механизмов их разложения и утилизации, поэтому такие продукты нарушают равновесие в естественных циклах обмена веществ. Русский ученый геохимик В. И. Вернадский писал: «Биосфера химически резко меняется человеком сознательно и главным образом бессознательно. Меняется человеком физически и химически воздушная оболочка суши, все ее природные воды».

К искусственным источникам загрязнения окружающей среды относятся промышленность и сельское хозяйство, транспорт, отопление и ряд других, в результате действия которых изменяется состав атмосферы и гидросферы, загрязняется поверхность Земли, происходят необратимые изменения в биосфере.

Основными источниками *загрязнения атмосферы* являются такие газообразные вещества, как SO_2 (сжигание угля и нефти), H_2S (химические производства, сточные воды), CO (процессы горения и выхлопные газы автотранспорта), NO , NO_2 (процессы горения), NH_3 (разложение отходов), CO_2 (процессы горения), углеводороды (процессы горения, химические производства), а также соединения свинца (выхлопные газы автомобилей) и оксиды металлов (промышленность, электростанции).

При сжигании ископаемого топлива ежегодно в атмосферу выбрасывается $3 \cdot 10^{10}$ кг аэрозолей, с дымом промышленных предприятий — $1,5 \cdot 10^{10}$ кг.

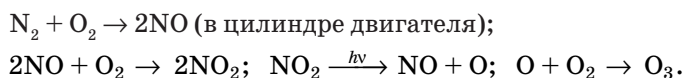
Многие из этих веществ высокотоксичны. Попадание их в атмосферу может вызвать и другие отрицательные последствия. Так, оксиды серы и азота, взаимодействуя с атмосферной водой, образуют растворы кислот — и на поверхность выпадают *кислотные дожди*. Почва приобретает кислую реакцию, на ней не могут развиваться многие виды растений, а это приводит к нарушению экологического равновесия. Кислотные дожди также усиливают коррозию металлических конструкций, приводят к преждевременному разрушению построек. Из-за кислотных дождей известный всем Акрополь в Греции разрушился за последние 30–40 лет больше, чем за все время своего существования.

Углекислый газ, содержащийся в атмосфере, задерживает тепловое излучение, идущее с поверхности Земли в космос. Увеличение содержания CO_2 может приве-

сти к парниковому эффекту — повышению температуры планеты. Тогда пустыни станут распространяться на север, растают полярные льды, вследствие чего повысится уровень Мирового океана и многие города, расположенные на уровне, близком к уровню моря, окажутся под водой.

В верхних слоях атмосферы имеется область с повышенным содержанием озона O_3 (озоновый слой), которая задерживает идущую от Солнца ультрафиолетовую радиацию, опасную для жизни. Соединения углерода с хлором и фтором, которые используются в промышленности, попадая в атмосферу, реагируют с озоном и способствуют разрушению озонового слоя и образованию в атмосфере озоновых дыр. Это может представлять опасность для жизни на планете.

За счет работы двигателей внутреннего сгорания у поверхности Земли может локально повышаться содержание озона в результате следующих реакций:



Озон и другие образующиеся одновременно с ним вещества создают фотохимический смог больших городов, токсичный для человека.

Загрязнение гидросферы представляет большую опасность, так как вода является средой обитания для биосферы. Опасно загрязнение даже очень малыми количествами токсичных веществ, поскольку они могут концентрироваться в живых организмах. Особую опасность представляют соединения свинца, ртути, кадмия и мышьяка, оказывающие сильное отрицательное воздействие на живые организмы.

По мере увеличения загрязнения воды в водоемах исчезают высшие формы жизни, число видов уменьшается, начинают преобладать низшие формы (бактерии, сине-зеленые водоросли и т. д.). Сброс неочищенных или плохо очищенных сточных вод может привести к исчезновению почти всякой жизни в воде.

Таковыми стали некоторые реки: они загрязнены настолько, что в них отсутствуют необходимое количество кислорода для размножения и развития бактерий, участвующих в разложении разного рода загрязнителей.

Особо сильное загрязнение гидросферы наблюдается в регионах с сильно развитой промышленностью. Так, в Балтийское море ежегодно попадает около 11 тыс. т свинца, 28 тыс. т цинка, 950 т мышьяка, 335 т кадмия.

Добыча и перевозка нефти и нефтепродуктов — это один из основных источников загрязнения гидросферы. Например, из 10 млн т нефти, ежегодно перевозимой по Балтийскому морю, 50 тыс. т попадает в воду. Всего в моря и океаны за год попадает около 8 млн т нефти. А ведь одна тонна нефти загрязняет 6 км^2 поверхности океана!

Значительную долю загрязнений дают сточные воды (канализация) крупных городов. Объем таких вод составляет в промышленно развитых странах примерно 200 л в сутки на человека. Но если промышленные сточные воды не всегда легко очищаются биологическим путем, так как многие содержащиеся в них вещества являются ядами для микроорганизмов, то бытовые сточные воды довольно легко поддаются биологической очистке.

Крупным источником загрязнения гидросферы является сельское хозяйство. Отходы одного крупного животноводческого комплекса (на 10 тыс. животных) дают столько же сточных вод, сколько город с населением 100 тыс. человек.

Водоемы сильно загрязняются удобрениями, применяемыми в сельском хозяйстве. Нерациональное использование удобрений приводит к тому, что значительная их часть не доходит до растений, а смывается в реки и озера, где они служат источником питания для водорослей, особенно сине-зеленых. Эти водоросли выделяют токсичные вещества, которые подавляют развитие в воде высших форм жизни.

Большую опасность представляет попадание в водоемы *пестицидов* — веществ, используемых для борьбы с вредителями и болезнями сельскохозяйственных растений. Многие виды пестицидов химически очень устойчивы, токсичны для животных и могут накапливаться в их организме. Известное средство борьбы с насекомыми ДДТ было обнаружено даже в организме пингвинов из Антарктики — настолько химически устойчиво это вещество, переносимое по всему земному шару морскими течениями.

Промышленное производство и строительство влияют на состояние *литосферы*, причем это влияние сравнимо по величине с действием природных факторов. Все вулканы планеты выделяют за год около 16 км³ твердого вещества, в то время как только бульдозеры, экскаваторы и другие механизмы перемещают в год более 60 км³ твердого вещества.

Интенсивность добычи полезных ископаемых постоянно нарастает. Если за последние 25 лет население Земли увеличилось на 50%, то потребление угля возросло в 2 раза, железной руды — в 3, нефти и газа — почти в 6 раз.

Добыча полезных ископаемых и их переработка приводят к миграции и рассеиванию различных элементов, в том числе тяжелых металлов. Только за счет сжигания угля в энергетике в окружающую среду попадают некоторые элементы в количествах, превышающих их добычу из руд. Так, ртути поступает больше в 9 тыс. раз, мышьяка — в 125, урана — в 60, бериллия — в 10 раз. Современное промышленное производство использует более 50 металлов, причем не менее 20 из них токсичны даже в небольших концентрациях.

Современная добыча руды открытым способом ведет к тому, что разрушается ландшафт на большой площади, причем эту территорию нельзя использовать и для сельского хозяйства.

Масштабы загрязнения окружающей среды токсичными металлами отражены в таблице 17.2.

Таблица 17.2

**Содержание наиболее токсичных металлов
в окружающей среде, тыс. т/год
(данные последнего десятилетия)**

Источник загрязнения	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Цветная металлургия	5,3	21	9,6	77	116
Черная металлургия	0,07	5,9	1,2	50	35
Сжигание отходов	1,4	5,3	3,4	8,9	37

Загрязнение окружающей среды возрастает за счет коррозии металлических изделий и конструкций и изнашивания деталей. К настоящему времени во всем мире выплавлено 24 млрд т железа. Из них около 9 млрд существуют в изделиях, машинах и конструкциях, остальные 15 млрд рассеяны по Земле. Казалось бы, можно заменить металл на синтетические полимеры. Эти материалы не подвергаются коррозии. Но как поступить с огромным количеством изделий из полимер-

ных материалов, когда они приходят в негодность? На этот вопрос пока нет окончательного ответа.

Еще один источник загрязнения окружающей среды — это бытовые отходы. На каждого жителя Земли приходится более 20 т опасных отходов, включая промышленные отходы. В городах и крупных поселках России каждый год образуется около 140 млн м³ бытовых отходов (мусора), в расчете на одного жителя — почти кубометр мусора. Эти отходы нельзя просто сжигать — загрязняется атмосфера, поэтому они большей частью накапливаются на свалках вокруг больших городов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие источники загрязнения окружающей среды химическими веществами вы знаете?
2. Сопоставьте вклад естественных и искусственных источников загрязнения, оцените тенденцию этих вкладов на будущее.
3. Какие производства и процессы являются главными поставщиками химических веществ в атмосферу, гидросферу, почву?

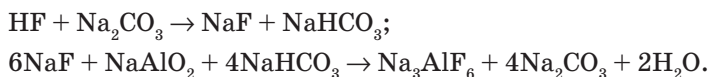
17.4. РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Решение проблемы охраны окружающей среды состоит в создании *безотходных технологий* — экологически безопасных технологических процессов, не дающих отходов.

Во многих странах сейчас ведутся работы по использованию экологически чистых (не загрязняющих окружающую среду) источников энергии, прежде всего энергии солнца и ветра.

Очень важным является вопрос об утилизации отходов, использовании их в производстве. Например, отходы горных предприятий и металлургических заводов можно использовать для производства строительных материалов, удобрений, в дорожном строительстве.

Многие токсичные отходы могут быть переработаны химическим путем так, что они станут безвредными и к тому же еще превратятся в ценное сырье. Например, очень токсичный фтороводород HF может служить реагентом для получения криолита Na₃AlF₆ — ценного сырья для производства алюминия. Уравнение реакции следующее:



Этот способ тем более важен, что сейчас в природе осталось мало доступных месторождений криолита.

Очень важной проблемой является очистка использованной в индустрии воды, перед тем как вернуть ее в природу. Инженеры стремятся построить технологический процесс так, чтобы одна и та же вода многократно циркулировала в производстве («оборотная вода»). Тем самым сохраняется чистота рек и экономится чистая вода, которая не всегда имеется в достаточном количестве. В настоящее время в нашей стране в оборотных системах циркулирует более 200 км³ воды, что составляет 2/3 всего объема воды, используемой в промышленности.

В химической промышленности разрабатываются специальные системы для очистки газов, которые выпускаются в атмосферу. Например, для очистки от сернистого ангидрида SO_2 газ пропускают над известняком CaCO_3 в присутствии кислорода воздуха:



Образовавшийся сульфат кальция можно использовать для производства строительных материалов.

В металлургии разработан новый метод восстановления железа из руд водородом или природным газом (в основном метан CH_4). При этом нет необходимости получать кокс, производство которого связано с сильным загрязнением окружающей среды, в том числе соединениями серы.

Еще одна важная проблема — это создание для сельского хозяйства новых типов минеральных удобрений, не загрязняющих окружающую среду, а также пестицидов, которые действовали бы более избирательно, не являлись токсичными для млекопитающих и легко разлагались в природных условиях.

В перспективе биологи и химики стремятся придать многим сельскохозяйственным растениям способность к симбиозу с бактериями, которые превращают атмосферный азот в соединения, усваиваемые растениями. Тогда, во-первых, исчезла бы проблема попадания в реки и озера легко растворимых азотных удобрений, во-вторых, резко уменьшилась бы потребность в этих удобрениях, производство которых сильно загрязняет окружающую среду.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Может ли быть решена проблема охраны окружающей среды при дальнейшем развитии промышленности?
2. Можно ли сказать (и почему), что вещества, загрязняющие окружающую среду, — это химическое сырье, попавшее не на свое место?

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Период	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В										VIII	
	I	II	III	IV	V	VI	VII			Обозначение элемента	Атомный номер	
I	1	(H)						H	¹ Водород	He	² Гелий	
II	2	Li Литий 6,939	Be Бериллий 9,0122	B Бор 10,811	C Углерод 12,01115	N Азот 14,0067	O Кислород 15,9994	F Фтор 18,9984	Ne	¹⁰ Неон	<div><div>Li Литий</div><div>3 6,939</div></div>	
III	3	Na Натрий 22,9898	Mg Магний 24,305	Al Алюминий 26,9815	Si Кремний 28,086	P Фосфор 30,9738	S Сера 32,064	Cl Хлор 35,453	Ar	¹⁸ Аргон	Относительная атомная масса	
IV	4	K Калий 39,102	Ca Кальций 40,08	Sc Скандий 44,956	Ti Титан 47,88	V Ванадий 50,942	Cr Хром 51,996	Mn Марганец 54,9380	Fe	²⁶ Железо	28 58,71 Никель	
V	5	Rb Рубидий 85,47	Sr Стронций 87,62	Y Иттрий 88,905	Zr Цирконий 91,22	Nb Ниобий 92,906	Mo Молибден 95,94	Br Бром 79,904	Kr	³⁶ Криптон		
	6	Ag Серебро 107,868	Cd Кадмий 112,40	In Индий 114,82	Sn Олово 118,69	Sb Сурьма 121,75	Te Теллур 127,60	I Йод 126,9044	Xe	⁵⁴ Ксенон		
VI	8	Cs Цезий 132,905	Ba Барий 137,34	La* Лантан 138,91	Hf Гафний 178,49	Ta Тантал 180,948	W Вольфрам 183,85	Re	⁷⁵ Рений	Os	⁷⁸ Иридий	
9											⁷⁸ Платина	
VII	10	Fr Франций 223,1	Ra Радий 226	Ac** Актиний 227	Rf Резерфордий 261	Db Дубний 262	Sg Сибиргия 263	Bh Борий 264	Rn	⁸⁶ Радон	110	
58	Ce Церий 140,12	Pr Прометий 140,907	Nd Неодим 144,24	Pm Прометий 144,9127	Sm Самарий 150,36	Gd Гадолий 157,25	Tb Тербий 158,925	Dy Диurioий 162,50	Ho	⁶⁷ Гольмий	Er	⁶⁸ Эрбий
90	Th Торий 232,038	Pa Протактиний 231	U Уран 238,03	Np Нептуний 237	Pu Плутоний 244	Am Америций 243	Cm Кюрий 247	Bk Берклий 247	Es	⁹⁹ Эйнштейний	Fm	¹⁰⁰ Фермий

Рис. П.1

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева
(короткая форма)

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева (длинная форма)

Периоды	Г р у п п ы															
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
I	₁ H															₂ He
II	₃ Li	₄ Be									₅ B	₆ C	₇ N	₈ O	₉ F	₁₀ Ne
III	₁₁ Na	₁₂ Mg									₁₃ Al	₁₄ Si	₁₅ P	₁₆ S	₁₇ Cl	₁₈ Ar
IV	₁₉ K	₂₀ Ca	₂₁ Sc	₂₂ Ti	₂₃ V	₂₄ Cr	₂₅ Mn	₂₆ Fe	₂₇ Co	₂₈ Ni	₂₉ Cu	₃₀ Zn	₃₁ Ga	₃₂ Ge	₃₃ As	₃₄ Se
V	₃₇ Rb	₃₈ Sr	₃₉ Y	₄₀ Zr	₄₁ Nb	₄₂ Mo	₄₃ Tc	₄₄ Ru	₄₅ Rh	₄₆ Pd	₄₇ Ag	₄₈ Cd	₄₉ In	₅₀ Sn	₅₁ Sb	₅₂ Te
VI	₅₅ Cs	₅₆ Ba	₅₇ La	₇₂ Hf	₇₃ Ta	₇₄ W	₇₅ Re	₇₆ Os	₇₇ Ir	₇₈ Pt	₇₉ Au	₈₀ Hg	₈₁ Tl	₈₂ Pb	₈₃ Bi	₈₄ Po
VII	₈₇ Fr	₈₈ Ra	₈₉ Ac	₁₀₄ Rf	₁₀₅ Db	₁₀₆ Sg	₁₀₇ Bh	₁₀₈ Hs	₁₀₉ Mt							

...ns¹→2

s-элементы

...ns²np¹→6

p-элементы

...ns²(n-1)d^{1→10}ns²⁽¹⁾

d-элементы
(переходные элементы)

Рис. П.2
Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева
(длинная форма)

Таблица П.1

Таблица растворимости солей, оснований и кислот в воде

Катионы Анионы	Н ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
OH ⁻	—	Р	Р	Р	—	Р	М	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	—	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	М	Н	—	—	Н	М	—	—	—
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	—	—	—	—	Н	Н	—	—	—
SiO ₃ ²⁻	Н	—	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	—	—	—
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Примечания. Р — растворимое в воде вещество; М — малорастворимое в воде вещество; Н — нерастворимое в воде вещество;
(—) — вещество разлагается водой или не существует.

Таблица П.2

Степень электролитической
диссоциации α кислот и оснований
($c = 1$ моль/л, $t = 18^\circ\text{C}$)

Электролиты	α , %
Сильные электролиты	
$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	92
$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	92
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	58
$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	91
$\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$	89
$\text{Ba(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	77
Слабые электролиты	
$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	34
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	27
$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	8,5
$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	6,4
$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	4,2
$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1,3
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	1,3
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	0,17
$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	0,07
$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	0,05
$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	0,01

Таблица П.3
 Электрохимический ряд
 напряжений металлов

Процесс восстановления	E° , В
Li/Li^+	-3,04
K/K^+	-2,92
Ba/Ba^{2+}	-2,90
Ca/Ca^{2+}	-2,87
Na/Na^+	-2,71
Mg/Mg^{2+}	-2,37
Al/Al^{3+}	-1,66
Mn/Mn^{2+}	-1,18
Zn/Zn^{2+}	-0,76
Cr/Cr^{3+}	-0,74
Fe/Fe^{2+}	-0,44
Ni/Ni^{2+}	-0,25
Sn/Sn^{2+}	-0,14
Pb/Pb^{2+}	-0,13
$\text{H}_2/2\text{H}^+$	0
Cu/Cu^{2+}	+0,34
Hg/Hg^{2+}	+0,79
Ag/Ag^+	+0,80
Pt/Pt^{2+}	+1,28
Au/Au^{3+}	+1,50

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. Основные понятия в химии	3
1.1. Предмет и задачи химии	3
1.2. Вещество и его состав	3
1.3. Химические элементы. Неметаллы. Металлы	4
1.4. Химическая формула вещества. Простые и сложные вещества	6
1.5. Степень окисления элемента	8
Глава 2. Атомно-молекулярная теория. Основные законы химии	10
2.1. Основные положения атомно-молекулярной теории	10
2.2. Атомная единица массы. Относительная атомная масса и относительная молекулярная масса	11
2.3. Расчет массовой доли (%) элемента в данном соединении по его формуле	12
2.4. Количество вещества. Моль. Молярная масса вещества	13
2.5. Закон Авогадро. Молярный объем газа при нормальных условиях	15
2.6. Химическая реакция. Химическое уравнение. Закон сохранения массы вещества	16
2.7. Основные типы химических реакций	18
2.8. Расчеты по химическим уравнениям	19
Глава 3. Важнейшие классы неорганических соединений	21
3.1. Оксиды	21
3.2. Основания	26
3.3. Кислоты	29
3.4. Амфотерные оксиды и амфотерные гидроксиды	34
3.5. Соли	36
Средние (нормальные) соли	36
Кислые соли (гидросоли)	39
Основные соли (гидроксоли)	40
Взаимная связь средних, кислых и основных солей	41
Глава 4. Периодический закон. Строение атома	43
4.1. Открытие периодического закона	43
4.2. Периодическая система химических элементов	47
4.3. Строение атома. Изотопы	48
4.4. Состояние электрона в атоме. Квантовые числа	51
4.5. Принципы формирования электронной оболочки атома. Электронная конфигурация энергетического уровня	55
4.6. Электронная конфигурация атома и периодическая система	57

4.7. Валентность. Основное и возбужденное состояния атома	62
4.8. Энергетические характеристики атома.	64
4.9. Характеристика элемента по его положению в периодической системе.	66
Глава 5. Химическая связь и строение вещества	69
5.1. Ковалентная связь	69
5.2. Ионная связь.	78
5.3. Металлическая связь	79
5.4. Водородная связь	79
5.5. Развитие понятий валентности и степени окисления на основе теории строения вещества	81
5.6. Агрегатное состояние вещества. Кристаллы. Типы кристаллических решеток	83
Глава 6. Закономерности протекания химических реакций	86
6.1. Основные понятия химической термодинамики	86
6.2. Законы термохимии. Расчеты по термохимическим уравнениям	87
6.3. Скорость химической реакции	92
6.4. Химическое равновесие	99
6.5. Понятие об энтропии и энергии Гиббса.	101
6.6. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	104
Глава 7. Растворы	107
7.1. Понятие о растворе	107
7.2. Растворимость веществ в воде	108
7.3. Природа процесса растворения	110
7.4. Способы выражения состава растворов.	110
7.5. Электролитическая диссоциация	112
Теория электролитической диссоциации	112
Кислоты, основания и соли с точки зрения теории электролитической диссоциации	114
7.6. Ионные уравнения реакций. Условия необратимости ионных реакций	118
7.7. Диссоциация воды. Гидролиз солей	120
Глава 8. Окислительно-восстановительные реакции	124
8.1. Основные понятия	124
8.2. Типы окислительно-восстановительных реакций	125
8.3. Важнейшие окислители и восстановители	126
8.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	128
8.5. Влияние различных факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций	131
8.6. Электролиз	134
8.7. Гальванические элементы	138
8.8. Стандартные электродные потенциалы. Электрохимический ряд напряжений металлов	140
Глава 9. Общие свойства металлов. Сплавы	142
9.1. Положение металлов в периодической системе	142
9.2. Физические свойства	142
9.3. Химические свойства	144
9.4. Коррозия металлов и борьба с ней. Сущность процесса коррозии.	147
9.5. Сплавы.	150
9.6. Металлы в природе. Получение металлов.	152

Глава 10. Металлы главных подгрупп I–III групп	154
10.1. Общая характеристика металлов главной подгруппы первой группы	154
10.2. Натрий и калий	155
Натрий и калий — простые вещества.	155
Соединения натрия и калия	157
Применение натрия и калия и их соединений.	158
10.3. Общая характеристика металлов главной подгруппы второй группы	160
10.4. Кальций.	161
Кальций — простое вещество	161
Соединения кальция	162
Применение кальция и его соединений	163
10.5. Жесткость воды	163
10.6. Алюминий.	165
Алюминий — простое вещество	165
Соединения алюминия	167
Применение алюминия, его соединений и сплавов.	168
Глава 11. Металлы побочных подгрупп	170
11.1. Общая характеристика металлов побочных подгрупп.	170
11.2. Хром	173
Общая характеристика элемента	173
Хром — простое вещество	173
Соединения хрома	174
Применение хрома и его соединений	176
11.3. Железо.	178
Общая характеристика элемента	178
Железо — простое вещество	178
Соединения железа	181
Применение железа и его сплавов	183
Глава 12. Общая характеристика неметаллов. Водород	185
12.1. Неметаллы. Общая характеристика	185
Положение в периодической системе и строение атомов	185
Неметаллы — простые вещества	185
Соединения неметаллов	186
12.2. Водород	187
12.3. Вода	191
12.4. Пероксид водорода	193
Глава 13. Элементы главной подгруппы VII группы	195
13.1. Общая характеристика элементов.	195
13.2. Галогены — простые вещества.	196
13.3. Хлороводород. Хлороводородная кислота и ее соли.	200
13.4. Кислородные соединения хлора	201
13.5. Применение галогенов	203
Глава 14. Элементы главной подгруппы VI группы	204
14.1. Общая характеристика элементов.	204
14.2. Кислород	205
Кислород — простое вещество	205
Озон.	206
Применение кислорода и озона	207
14.3. Сера	208

Сера — простое вещество	208
Сероводород	209
Кислородные соединения серы	210
Серная кислота	212
Применение серы и ее соединений	214
Глава 15. Элементы главной подгруппы V группы	215
15.1. Общая характеристика элементов	215
15.2. Азот	216
Азот — простое вещество	216
Аммиак	217
Оксиды азота	219
Азотная кислота	220
Применение азота и его соединений	221
15.3. Фосфор	222
Фосфор — простое вещество	222
Кислородные соединения фосфора	224
Применение фосфора и его соединений	226
Глава 16. Элементы главной подгруппы IV группы	227
16.1. Общая характеристика элементов	227
16.2. Углерод	228
Углерод — простое вещество	228
Водородные соединения	230
Кислородные соединения углерода	231
Применение углерода и его соединений	233
Органические полимеры	234
16.3. Кремний	236
Кремний — простое вещество	236
Бескислородные соединения кремния	238
Кислородные соединения кремния	239
Применение кремния и его соединений	240
Глава 17. Химия и окружающая среда	243
17.1. Экология. Общие представления	243
17.2. Состав окружающей среды	244
17.3. Источники химических загрязнений окружающей среды	246
17.4. Рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды	249
Приложения	251
Приложение 1	251
Приложение 2	252
Приложение 3	253
Приложение 4	254
Приложение 5	255

*Лев Николаевич БЛИНОВ,
Ирина Львовна ПЕРФИЛОВА,
Тамара Викторовна СОКОЛОВА*

ХИМИЯ

УЧЕБНИК

Издание второе, стереотипное

Редакция естественнонаучной литературы

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com
пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»
в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>
магазин электронных книг
Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 19.03.21.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 ¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 21,13. Тираж 100 экз.
Заказ № 325-21.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии»
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.