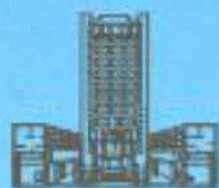
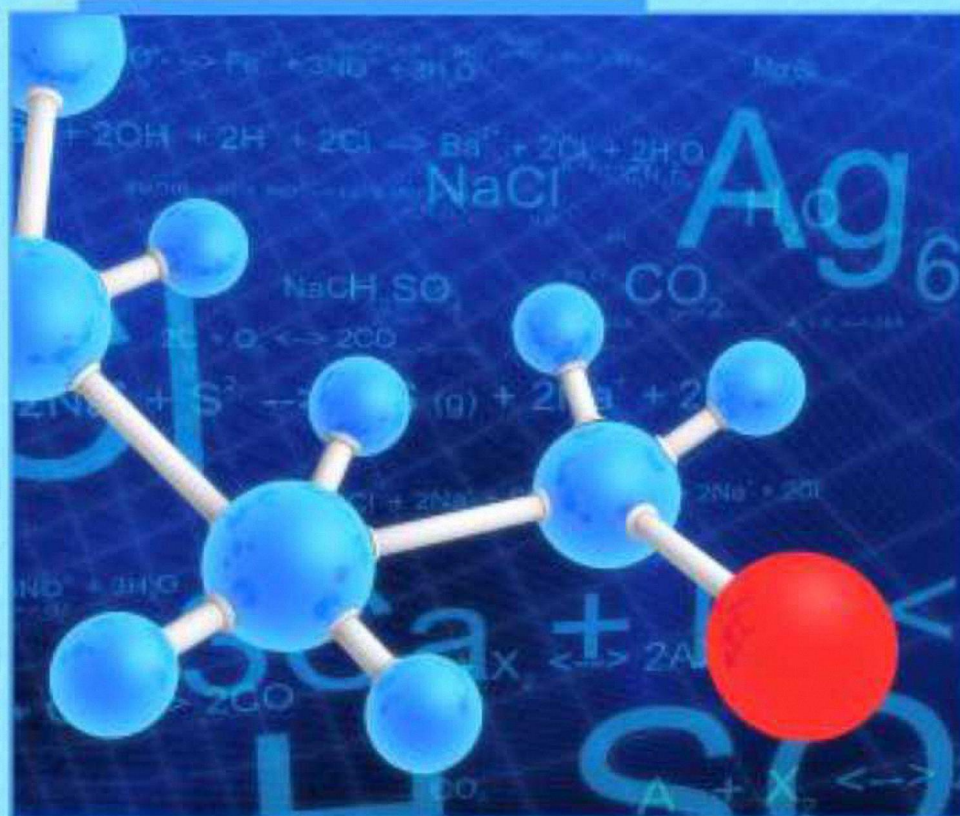


Г. С. Куанышева  
М. М. Буркитбаев  
К. У. Джамансариева

# КРАТКИЙ КУРС ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Учебное пособие*



«КАЗАХ УНИВЕРСИТЕТИ»  
БАСПАСЫ

Алматы 2011

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ

---

Г. С. Куанышева, М. М. Буркитбаев, К. У. Джамансариева

# КРАТКИЙ КУРС ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Учебное пособие*

Издание второе

Алматы  
«Қазақ университеті»  
2011

ББК 24. 4я73  
К 88

*Рекомендовано к изданию Ученым советом  
химического факультета и  
РИСО Казахского национального университета  
им. аль-Фараби*

**Рецензенты:**

*доктор химических наук, профессор А.К. Оспанова  
(КазНУ им. аль-Фараби)  
доктор химических наук, доцент К.Ж. Абдиев  
(Казахстанско-Британский Технический университет)*

**Куанышева Г.С. и др.**

К 88 Краткий курс общей и неорганической химии: учебное пособие /  
Г.С. Куанышева, М.М. Буркитбаев, К.У. Джамансариева. – Издание 2-е.  
- Алматы: Қазақ университеті, 2011 г. – 214 с.  
**ISBN 9965-29-756-8**

В учебнике изложен материал, необходимый для общетеоретической подготовки по общей и неорганической химии студентов по специальности “Химия”, “Химическая технология органических веществ”, “Химическая технология неорганических веществ” и “Химия образовательная”.

Первая часть учебника содержит теоретические разделы общей химии, вторая часть посвящена химии элементов – металлов и неметаллов, их соединениям и свойствам.

**ББК 24. 4я73**

ISBN 9965-29-756-8

© Куанышева Г.С., Буркитбаев М.М.,  
Джамансариева К.У., 2011  
© КазНУ им. аль-Фараби, 2011



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Введение кредитной системы обучения привело к значительному сокращению аудиторных лекционных занятий по химии. Основная идея этой системы состоит в том, чтобы поднять и развить собственный творческий потенциал студента и перевести учебные занятия в процесс, требующий систематического и постоянного самообразования. Вместе с тем возникает необходимость создания учебников, которые, с одной стороны, могли бы помочь самоорганизации и самоподготовке студентов, а с другой – были бы полезны для лекторов в выборе материалов для 50-минутных лекций и СРСР. За отведенное время лектор может дать только основные положения – структуру материала.

*Целью* преподавания общей и неорганической химии является создание у студентов расширенной теоретической базы для объяснения изменения свойств и взаимоотношений химических элементов.

*Задачами* курса неорганической химии являются:

1) обучение умению рассматривать и прогнозировать свойства элементов и условий прохождения химических реакций с теоретической точки зрения, применение периодического закона, сведения о строении и размерах атомов, законы химической кинетики, элементов термодинамики, теории растворов;

2) привитие представления о путях развития современной неорганической химии и ее значения для химической промышленности страны и новой технологии.

В настоящем учебнике представлен опыт кафедры неорганической химии КазНУ им. аль-Фараби, в котором авторы попытались в краткой форме изложить основы общей и неорганической химии, но вместе с тем охватить все основные значимые аспекты изучаемого курса. Теоретический материал курса рассчитан на объем лекционных курсов, отведенных для общей и неорганической химии для бакалавриата специальностей “химия”, “химия образовательная”.

Авторы стремились методически верно расположить изучаемый материал с равномерным внесением новых представлений и возможностью систематического повторения пройденного материала. Последнее представляется совершенно необходимым в связи с тем, что уровень знаний выпускников средних школ заметно снизился, и многие из поступивших на химический факультет не обладают еще устойчивыми основами знаний химии, которые должна была бы сформировать средняя школа.

Углубленное освоение основных химических принципов – одна из задач курса по общей и неорганической химии. Поэтому учебный материал должен быть усвоен прочно и систематически. Этому способствует единый принцип изложения основ неорганической химии, построенный на основе периодической системы элементов Д.И. Менделеева, позволивший компактно изложить обширный материал.

В конце каждого раздела приведены контрольные вопросы, требующие размышления и творческого освоения материала.

Материал настоящего учебного пособия можно рассматривать так же, как основу для конспектов лекции и поэтому является удобным раздаточным материалом. Студенты имеют возможность на основе этого материала проводить самостоятельную работу.

Все замечания по настоящему краткому курсу будут с благодарностью приняты авторами.



## Предмет химии

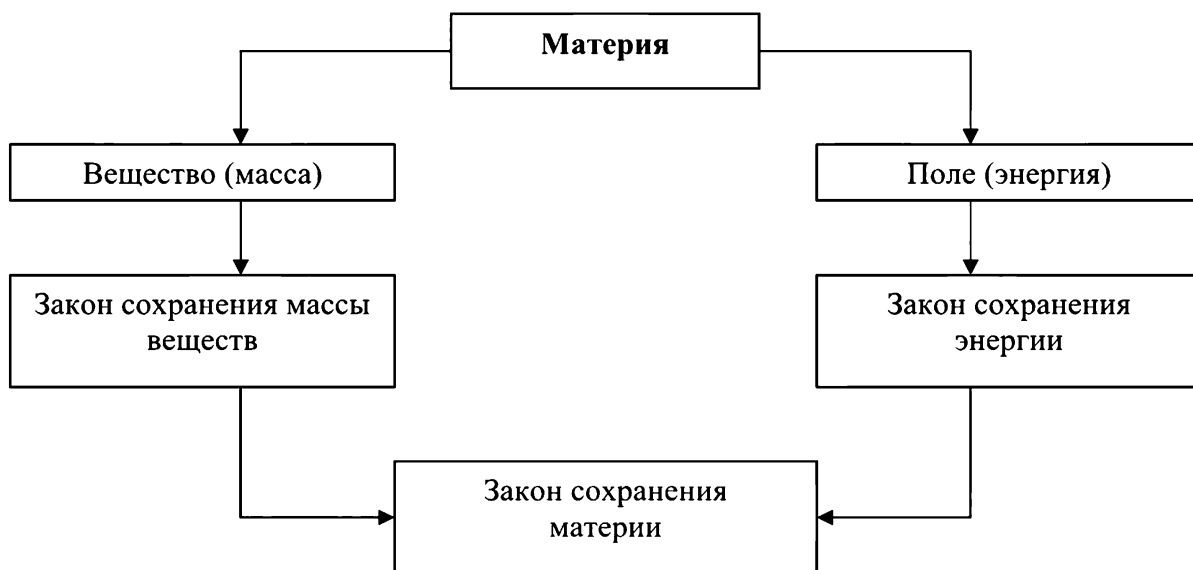
*Химия изучает химическую форму движения материи – химические реакции. Химия – наука о строении, составе веществ и законах их превращений.*

Весь окружающий нас мир, все существующее – это материя, которая проявляется в двух формах: вещество и поле.

Вещество – это конкретный вид материи, обладающий массой покоя, характеризующийся при данных условиях физическими и химическими свойствами.

Поле (гравитационное, электромагнитное и т.д.) – это поток квантов, не обладающих массой покоя. Поле характеризуется энергией.

Вещество и поле не тождественны друг другу. При определенных условиях возможно взаимопревращение этих двух форм материи:



В химии вещество как устойчивая совокупность частиц (атомов, молекул, нейтронов, протонов, электронов и др.), обладающих массой покоя, характеризуется при определенных условиях постоянными свойствами.

Свойствами материи (обеих форм) являются:

**Движение.** Многообразные явления в природе, несмотря на их качественное различие, представляют собой формы и виды движения материи. Специфика химической формы движения материи – изменение состава вещества в результате химической реакции (растворение, диссоциация и др.).

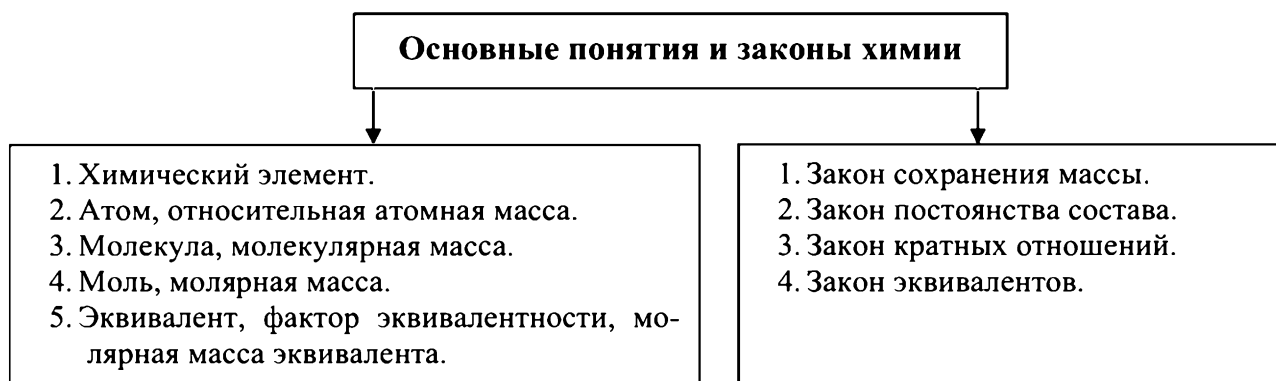
**Дискретность.** Дискретность определяется делимостью вещества (молекулы, атомы, протоны, нейтроны и др.).

**Сохраняемость.** К одному из основополагающих обобщений химии и естествознания относится атомно-молекулярная теория, закон сохранения массы веществ и энергии, который характеризует сохраняемость одной из форм материи (вещество).

# Раздел I

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

### Глава 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ



#### 1.1. Основные понятия химии

Объектом изучения в химии являются химические элементы и их соединения. *Химическим элементом называют вид атомов с одинаковым зарядом ядер.*

*Атом* – наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства.

*Молекула* – наименьшая частица индивидуального вещества, способная к самостоятельному существованию, обладающая его основными химическими свойствами и состоящая из одинаковых или разных атомов.

*Моль* – единица измерения количества вещества ( $\nu$ ), содержащая столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов и т.д.), сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . 1 моль любого вещества содержит одинаковое количество структурных единиц.

Структурными единицами могут быть атомы, молекулы, ионы, электроны, а также условные частицы, называемые эквивалентами.

Моль –  $6,02 \cdot 10^{23}$  структурных единиц.

Например:

1 моль атомов водорода содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов водорода H;

1 моль молекул водорода содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул водорода  $\text{H}_2$ ;

1 моль ионов водорода содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  ионов водорода  $\text{H}^+$ .

Постоянная Авогадро:  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ .

*Относительная атомная масса  $A_r$  – это масса атома вещества, отнесенная к  $1/12$  массы атома углерода –  $^{12}\text{C}$ .*

$$A_r = \frac{m_{\text{атома}}}{1/12 \cdot m(^{12}\text{C})}.$$

Например:

1 а.е.м. =  $1/12$  часть массы атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .

Массу одного моля вещества называют молярной массой ( $M$ ). Основной единицей измерения молярной массы является килограмм на моль (кг/моль) или грамм на моль (г/моль).

Относительная молекулярная масса – это молярная масса соединения, отнесенная к  $1/12$  молярной массы атома углерода –  $^{12}\text{C}$ .

$$M_r = \frac{m_{\text{молекулы}}}{1/12 \cdot m(^{12}\text{C})}$$

Относительная молекулярная масса  $M_r$  равна сумме относительных атомных масс элементов, входящих в состав молекулы, например:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}).$$

Молярная масса ( $M$ ) – масса 1 моля вещества.

## 1.2. Основные законы химии

**Закон сохранения массы** (М.В. Ломоносов, 1748 г.).

Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции (масса реагентов = массе продуктов).

$$\text{Для реакции: } A + B = C + D \quad m_A + m_B = m_C + m_D.$$

А. Эйнштейн (1905 г.) вывел уравнение, показывающее взаимосвязь между энергией ( $E$ ) и массой ( $m$ ):

$$E = mc^2,$$

где  $c$  – скорость света в вакууме  $c = 3 \cdot 10^8$  м/с.

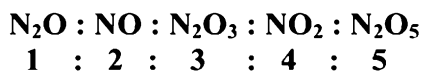
Суммарная масса и энергия вступивших в реакцию веществ равна массе и энергии продуктов реакции.

**Закон постоянства состава** (Пруст, 1808 г.)

Каждое индивидуальное химическое соединение имеет постоянный состав независимо от способа его получения, если его структура молекулярная.

**Закон кратных отношений** (Д. Дальтон, 1803 г.)

Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.



**Закон эквивалентов** (И. Рихтер, 1791 г.).

Вещества вступают в реакцию и образуются в результате реакции в равных количествах вещества (эквивалентов этих веществ)

$$\begin{array}{l} A + B = C + D, \\ \nu_{\text{экв}}(A) = \nu_{\text{экв}}(B) = \nu_{\text{экв}}(C) = \nu_{\text{экв}}(D). \end{array}$$

На действии закона эквивалентов основаны все методы титриметрических анализов.

**Эквивалентом** называется некая реальная или условная частица, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному катиону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислитель-

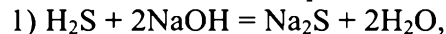


но-восстановительной реакции, называют **фактором эквивалентности**. Это безразмерная величина, обозначаемая  $f_{\text{экв}}$ .

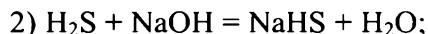
Фактор эквивалентности рассчитывают на основании стехиометрических коэффициентов данной реакции.

Например:

в кислотно-основной реакции:

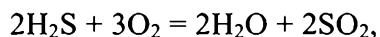


$$f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = \text{S}, M(f, \text{H}_2\text{S}) = 17 \text{ г/моль};$$



$$f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = 1, M(f, \text{H}_2\text{S}) = 34 \text{ г/моль};$$

в окислительно-восстановительной реакции:



$$f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = 1/6, M(f, \text{H}_2\text{S}) = 5,66 \text{ г/моль}.$$

Из рассмотренных примеров следует:

1) эквивалент одного и того же вещества может быть различным в зависимости от того, в какую реакцию это вещество вступает. Поэтому, рассчитывая эквивалент и фактор эквивалентности, нужно указывать, о какой реакции идет речь;

2) фактор эквивалентности может быть равен единице или быть меньше единицы.

**Масса 1 моль эквивалента равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества.**

Например, в кислотно-основной реакции:

$$M(\text{S H}_2\text{S}) = f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot M(\text{H}_2\text{S}) = \text{S} \cdot 34,06 = 17,03 \text{ г/моль};$$

в окислительно-восстановительной реакции:

$$M(1/6 \text{ H}_2\text{S}) = f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot M(\text{H}_2\text{S}) = 1/6 \cdot 34,06 = 5,68 \text{ г/моль}.$$

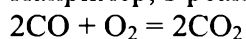
Законы стехиометрии взаимосвязаны с атомно-молекулярным учением и образуют основу химии как фундаментальной науки.

### **Газовые законы**

**Закон объемных отношений** (Ж. Гей-Люссак, 1808 г.).

*При одинаковых условиях объемы реагирующих между собой газов, а также объемы газообразных продуктов относятся как небольшие целые числа.*

Например, в реакции:



$$\text{отношение объемов равно } \nu(\text{CO}) : \nu(\text{O}_2) : \nu(\text{CO}_2) = 2 : 1 : 2.$$

**Закон Авогадро** (А. Авогадро, 1811 г.).

*В равных объемах любых газов при одинаковых условиях содержится равное число молекул.*

*1 следствие:* Один моль любого газообразного или парообразного вещества занимает при одинаковых условиях один и тот же объем.

1 моль любого газа (н.у.) – объем 22,4 л – молярный объем ( $V_m$ ) [л/моль, см<sup>3</sup>/моль].

2 следствие: плотности двух газов при одних и тех же давлении и температуре прямо пропорциональны их молярным массам

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = D \text{ (относительная плотность)}.$$

**Закон Бойля-Мариотта.**

Для приведения объемов газов к нормальным условиям используется уравнение Бойля-Мариотта:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0},$$

где  $P$ ,  $V$ ,  $T$  – давление, объем, температура при данных условиях;

$P_0$ ,  $V_0$ ,  $T_0$  – давление, объем, температура при нормальных условиях.

**Контрольные вопросы и упражнения**

1. Сформулируйте закон кратных отношений. Какую роль он сыграл в формировании представлений об атоме и молекуле?
2. Вычислите массу одного атома азота, водорода и кислорода.
3. Какие параметры определяют физическое состояние газа, и какие условия состояния газа называют нормальными?
4. Определите атомную массу элемента, если известно, что из 0,75 г данного элемента образуется 1,87 г хлорида. Валентность элемента равна трем.
5. Дайте формулировку законов Бойля-Мариотта, Гей-Люссака.
6. Закрытый сосуд емкостью 3 л содержит 0,5 моля водорода при 17°C. Определите давление и приведите объем газа к н.у.

## Глава 2. СТРОЕНИЕ АТОМА

### 2.1. Атомные модели

В 1897 г. *Дж. Томсон* (Англия) открыл электрон, а в 1909 г. Р. Малликен определил его заряд, который равен  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл. Масса электрона составляет  $9,11 \cdot 10^{-28}$  г.

В 1910 г. *Э. Резерфорд* (Англия), установивший наличие у атомов ядра, предложил планетарную модель атома – электроны вращаются вокруг ядра так же, как планеты вращаются вокруг солнца.

Электрон, вращающийся вокруг ядра, должен приближаться к ядру, непрерывно меняя скорость своего движения. Частота испускаемого им света определяется частотой его вращения и, следовательно, должна непрерывно меняться. Это означает, что спектр излучения атома должен быть непрерывным, сплошным.

Теория Резерфорда не смогла объяснить ни существование устойчивых атомов, ни наличия у них линейчатых спектров.

В 1900 г. *Планком* (Германия) была развита теория, основанная на предположении, что энергия дискретна – испускается не непрерывно, а определенными порциями – квантами. Энергия кванта  $E$  пропорциональна частоте излучения (колебания)  $\nu$ :

$$E = h\nu,$$

где  $h$  – постоянная Планка ( $6,626 \cdot 10^{-23}$  Дж·с);  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ,  $c$  – скорость света,  $\lambda$  – длина волны.

**Теория Бора.** В 1913 г. датский ученый *Нильс Бор* связал механизм излучения с изменением энергетических состояний электронов, а затем детально и обстоятельно разработал модель атома. Бор построил свою теорию, опираясь на следующие постулаты: 1) электроны движутся вокруг ядра атома по круговым орбитам; 2) стабильными стационарными состояниями являются лишь такие, у которых значения углового момента количества движения квантованы, т.е. равны целому числу, кратному величине  $\frac{h}{2\pi}$  (постоянной Планка, деленной

на  $2\pi$ ,  $\frac{h}{2\pi} = 1,0546 \cdot 10^{-34}$  Дж·с); 3) при вращении электрона на стационарной орбите не выделяется и не поглощается энергия, а изменение ее происходит при переходе электрона с одной орбиты на другую.

Каждая орбита имеет номер  $n$  (1, 2, 3, 4...), который называли главным квантовым числом. Бор вычислил радиусы орбит и скорости электрона на этих орбиталях:

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : n^2,$$

$$v_1 : v_2 : v_3 : \dots : v_n = 1/1 : 1/2 : 1/3 : 1/n \quad (\text{первый постулат}).$$

Радиус первой орбиты равен  $5,29 \cdot 10^{-13}$  м, радиус других орбит равен:

$$r_n = n^2 (5,29 \cdot 10^{-13}).$$

Энергия электрона (эВ) зависит от значения главного квантового числа  $n$ :

$$E_n = -13,6 \left( \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{второй постулат}).$$

Отрицательный знак энергии означает устойчивость системы, которая тем более устойчива, чем ниже (чем более отрицательнее) ее энергия. Атом водорода обладает минимальной энергией, когда электрон находится на первой орбите ( $n=1$ ). Такое состояние называется ос-



новным. При переходе электрона на более высокие орбиты атом становится возбужденным. Такое состояние атома неустойчиво. При этом  $E_{\text{дальн.}} - E_{\text{ближн.}} = h\nu$ , откуда  $\nu = R \left( \frac{1}{n_{\text{дальн.}}} - \frac{1}{n_{\text{ближн.}}} \right)$ , объясняющая линейный характер оптического спектра R – константы Ридберга.

#### **Недостатки теории Бора.**

Выдвинутая Бором модель атома до сих пор используется в ряде случаев. Она применима для объяснения линий в спектре атома водорода. Ею можно пользоваться, объясняя расположение элементов в периодической таблице и закономерность изменения энергии ионизации элементов.

Однако модель Бора имеет несколько недостатков. Во-первых, она не позволяет объяснить некоторые сложные особенности в спектрах элементов, более тяжелых, чем водород. Во-вторых, экспериментально не подтверждается, что электроны в атомах вращаются вокруг ядра по круговым орбитам со строго определенным угловым моментом. Более того, если бы это было так, электрон должен был бы постепенно терять энергию и замедляться. В конце концов, он оказался бы притянутым к ядру, что означает разрушение атома. На самом деле этого не происходит.

## **2.2. Квантово-механическая модель атома**

**Двойственная природа электрона.** В 1905 году *А. Эйнштейн* предсказал, что любое излучение представляет собой поток квантов энергии, называемых фотонами. Из теории Эйнштейна следует, что свет имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу.

В 1924 г. *Луи де Бройль* (Франция) выдвинул предположение, что электрон также характеризуется корпускулярно-волновым дуализмом. Де Бройль предложил уравнение, связывающее длину волны  $\lambda$  электрона или любой другой частицы с массой  $m$  и скоростью  $v$ :

$$\lambda = h/(mv).$$

Волны частиц материи де Бройль назвал материальными волнами. Они свойственны всем частицам и телам.

В 1926 г. *Э. Шредингер* (Австрия) предложил волновое уравнение, описывающее поведение электрона. Волновое уравнение для электрона в трехмерном пространстве имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0,$$

где  $\psi$  – волновая функция,  $x, y, z$  – координаты;  $m$  – масса электрона;  $h$  – постоянная Планка;  $E$  – полная энергия электрона;  $U$  – потенциальная энергия электрона.

Решением волнового уравнения является волновая функция  $\psi$ .

В 1927 г. *В. Гейзенберг* (Германия) постулировал принцип неопределенности, согласно которому положение и импульс движения микрочастицы принципиально невозможно определить в любой момент времени с абсолютной точностью. В каждый момент времени можно определить только лишь одно из этих свойств:

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{m_e},$$

где  $\Delta x$  – координаты электрона;

$\Delta v_x$  – скорость электрона;

$h$  – постоянная Планка;

$m_e$  – масса электрона.

### 2.3. Волновая функция. Квантовые числа

Функция  $\psi$  в уравнении Шредингера называется волновой функцией и определяет амплитуду стоячей электронной волны. Физический смысл имеет величина  $|\psi|^2 dv$ , равная вероятности нахождения электрона в элементарном объеме  $dv = d_x d_y d_z$ . В соответствии с физическим смыслом  $|\psi|^2$  сама волновая функция должна удовлетворять определенным условиям, которые называются стандартными. Волновая функция должна быть: 1) *непрерывной*, т.к. состояние квантовой системы в пространстве меняется непрерывно; 2) *конечной*, т.е. она не должна обращаться в бесконечность ни при каких значениях аргументов; 3) *однозначной*, для любой данной точки она может иметь только одно значение; 4) обращаться в нуль на бесконечности.

Решение уравнения Шредингера для атома водорода в полярных координатах представляет собой произведение трех отдельных функций, каждая из которых зависит только от одного аргумента:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\theta(\theta)\varphi(\varphi),$$

в которой  $R(r)$  называется радиальной составляющей волновой функции, а произведение  $\theta(\theta)\varphi(\varphi)$  представляет ее угловую часть. Радиальная часть волновой функции содержит  $n$  и  $l$ , угловая функция –  $l$  и  $m_l$ , а другая часть волновой функции  $\varphi(\varphi)$  включает число  $m_l$ . Выражение

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)\theta_{l,m_l}(\theta)\varphi_{m_l}(\varphi)$$

является полной собственной функцией уравнения Шредингера для атома водорода. Собственная функция  $\Psi_{n,l,m_l}$  характеризует состояние электрона в атоме и называется *атомной орбиталью*.

Безразмерные величины  $n, l, m_l$  называются *квантовыми числами*.

Энергетическое состояние электрона в атоме описывается 4-я квантовыми числами: главное квантовое число, орбитальное (или азимутальное), магнитное, спиновое.

*Главное квантовое число  $n$*  определяет энергию и размеры электронных орбиталей. Главное квантовое число принимает значения 1, 2, 3, 4, 5, ... и характеризует оболочку или энергетический уровень. Чем больше  $n$ , тем выше энергия. Оболочки (уровни) имеют буквенные обозначения: K ( $n = 1$ ), L ( $n = 2$ ), M ( $n = 3$ ), N ( $n = 4$ ), Q ( $n = 5$ ), переходы электронов с одной оболочки на другую сопровождаются выделением квантов энергии, которые могут проявиться в виде линий спектров.

*Орбитальное квантовое число  $l$*  определяет форму атомной орбитали и характеризует энергетические подуровни в электронной оболочке атома.

Орбитальные квантовые числа принимают целочисленные значения от 0 до  $(n - 1)$ . Подоболочки также обозначаются буквами: **s, p, d, f**, отличающиеся формой и расположением в пространстве (рис. 1).

*Электроны с орбитальным квантовым числом  $l = 0$  называются s-электронами. Орбитали и, соответственно, электронные облака имеют сферическую форму.*

*Электроны с орбитальным квантовым числом  $l = 1$  называются p-электронами. Орбитали и, соответственно, электронные облака имеют форму, напоминающую гантель.*

*Электроны с орбитальным квантовым числом  $l = 2$ , называются d-электронами. Орбитали и соответственно электронные облака имеют более сложную форму, чем p-орбитали.*

Электроны с орбитальным квантовым числом 3 называются **f-электронами**. Орбитали и, соответственно, электронные облака имеют еще более сложную форму, чем d-орбитали.

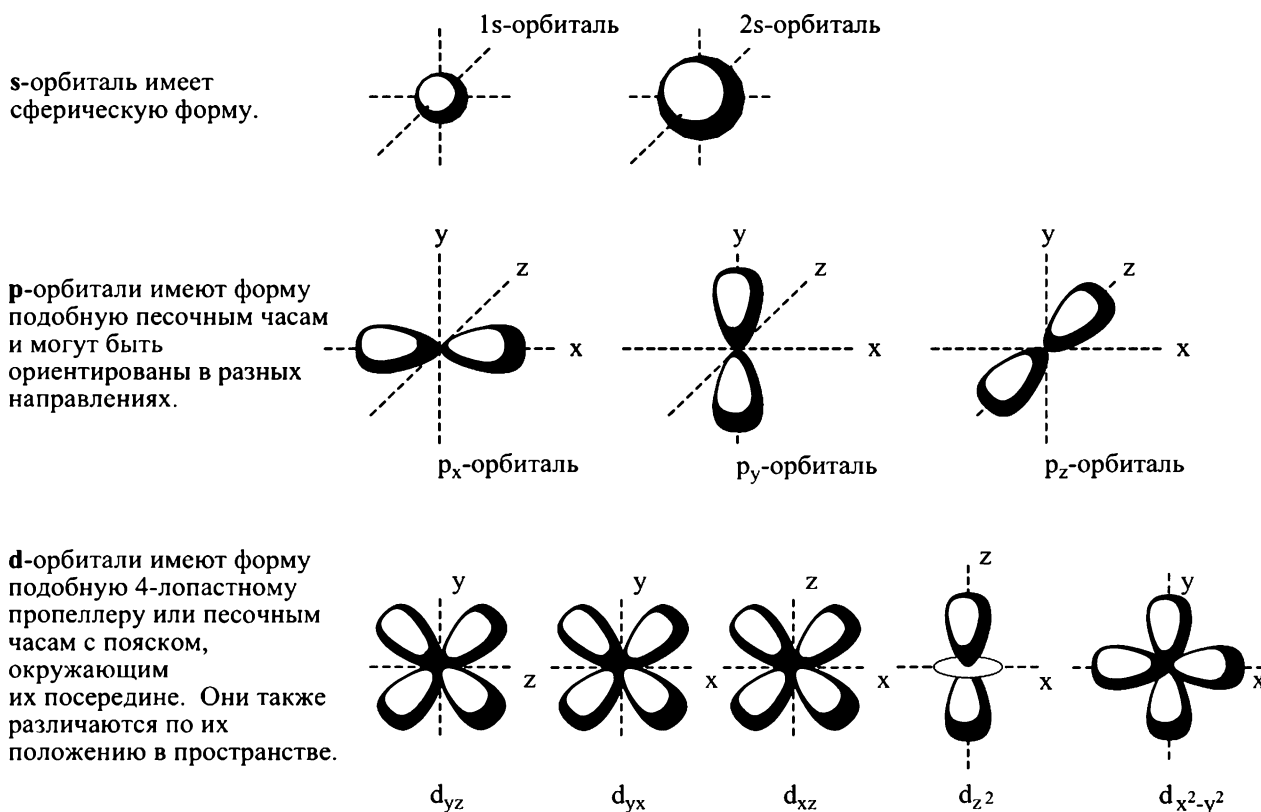


Рис. 1. Ориентация и форма s, p, d-атомных орбиталей

В одной и той же оболочке (уровне) энергия подуровней (подоболочек) возрастает в ряду:

$$E_s < E_p < E_d < E_f.$$

В первой оболочке ( $n = 1$ ) может быть одна (s), во второй ( $n = 2$ ) – две (s-, p-), в третьей ( $n = 3$ ) – три (s-, p-, d-), в четвертой ( $n = 4$ ) – четыре (s-, p-, d-, f-) – подоболочки.

**Магнитное квантовое число  $m_l$**  характеризует ориентацию орбитали в пространстве. Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения от -1 до +1, включая ноль. Например, для  $l = 3$ , магнитные квантовые числа имеют значения -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3. Таким образом, в данной подоболочке (f – подоболочке) существует семь орбиталей.

Соответственно в подоболочке s ( $l = 0$ ) имеется одна орбиталь ( $m_l = 0$ ), в подоболочке p ( $l = 1$ ) – три орбитали ( $m_l = -1, 0, 1$ ), в подоболочке d ( $l = 2$ ) – пять орбиталей ( $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ ), в подоболочке f ( $l = 3$ ) – семь орбиталей ( $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ ).

**Спиновое квантовое число  $m_s$** . Каждый электрон также характеризуется собственным механическим моментом движения, который получил название спина. Спиновое квантовое число  $m_s$  имеет два значения +S и -S. Положительные и отрицательные значения спина связаны с его направлением. Электроны с разными спинами обычно обозначаются противоположно направленными стрелками  $\uparrow\downarrow$ .

Таким образом, состояние электрона в атоме полностью характеризуется четырьмя квантовыми числами:  $n, l, m_l, m_s$ .

Для наиболее стабильного состояния изолированного нейтрального атома – основного состояния – справедливы следующие положения:

1. Электрон всегда занимает орбиталь с наименьшей энергией (принцип минимальной энергии).



2. Заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы  $(n + l)$ , при равенстве  $(n + l)$  – с наименьшей  $n$  (правило Клечковского).

3. Два или более электронов не могут находиться в состоянии, у которого одинаковы все 4 квантовых числа (принцип Паули).

4. Два и более электронов занимают орбитали с различными магнитными квантовыми числами так, чтобы число электронов с одинаковым направлением спина было максимальным (правило Хунда).

## 2.4. Принцип заполнения орбиталей

Таблица 1

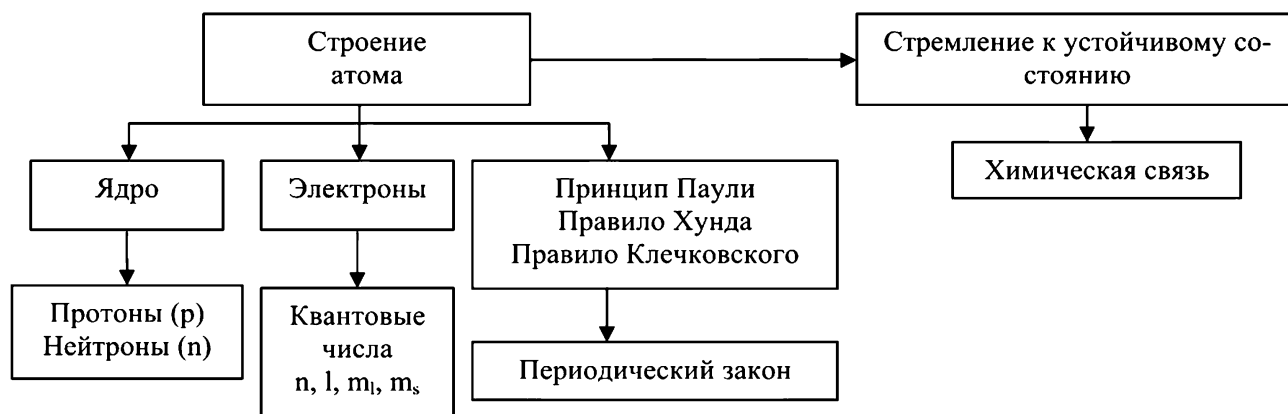
Значения квантовых чисел и электронная емкость атомных орбиталей

$n$	$l$	$m$	$s$	Суммарное число электронов и их классификация	$n$	$l$	$m$	$s$	Суммарное число электронов и их классификация	
1	0	0	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$	$2(1s) \} 2$	4	0	0	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$	$2(4s)$	
2	0	0	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$	$2(2s)$		1	+1	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$	$6(4p)$	
	1	+1	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$	$6(2p) \} 8$		0	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			
		0	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			-1	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			
		-1	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			2	+2	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$		
3	0	0	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$	$2(3s)$			+1	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$	$10(4d)$	
	1	+1	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$	$6(3p)$		0	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			
		0	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			-1	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			
		-1	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			-2	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			
	2	+2	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$	$10(3d)$	3	+3	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$	$14(4f)$	32	
		+1	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			+2	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			
		0	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			+1	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			
		-1	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			0	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			
		-2	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$		-1	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$				
					-2	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$				
					-3	$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$				
							$\left. \begin{matrix} +1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \right\}$			

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d$$

Принцип заполнения орбиталей электронами приведен в таблице 1.

Теория строения атома позволила объяснить природу образования химической связи и периодический закон Д.И. Менделеева:



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Постулаты Бора и стационарные состояния электрона в атоме водорода.
2. Волновые свойства электрона. Формула де Бройля для длины волны электрона.
3. Сколько атомных орбиталей (АО) существует в атоме водорода при значениях главного квантового числа 1, 2, 3, 4?
4. Напишите электронные формулы элементов H, C, N, O, P, V.
5. В атоме некоторого элемента полностью заполнены орбитали 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s. Какой это элемент?
6. У какого элемента начинается заполнение 4f-орбитали? У какого элемента завершается заполнение этих орбиталей?

## Глава 3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

### 3.1. Открытие периодического закона

Во второй половине XIX в. интенсивный поиск неизвестных элементов в составе хорошо знакомых материалов проводится с использованием новейших методов исследования того времени – электролиза, спектрально-эмиссионного анализа и т.п.; появляются сообщения об открытии новых руд и минералов. К 60-м годам XIX века насчитывалось свыше 60 простых веществ, которые признавались элементами; в их число входили известные с древнейших времен 11 элементов, такие, как золото, серебро, сера и т.п. Кроме того, в XVIII в. были открыты 16 (в том числе азот, водород, кислород), а в XIX в. – 38 новых элементов. Немецкий химик *Доберейнер* был первым, кто, пытаясь придать стройность классификации элементов, привлек к рассмотрению атомные массы и связанные с ними величины. К 1830г. он объединил элементы в несколько групп по 3 представителя в каждой (*триады*), взяв в качестве критерия сходство их свойств, и показал, что их атомные массы составляют арифметическую прогрессию, т.е. полусумма атомных весов крайних членов триады дает значение атомной массы среднего члена.

В 1857 г. *У.Одлинг* в Англии, а в 1862 г. *Шанкуртуа* во Франции, расположив элементы соответственно их *атомным массам*, подметили периодическую повторяемость их свойств. Английский ученый *Ньюлендс* в 1864 г. расположил элементы согласно их атомным массам, так что с 8-го члена ряда начиналось повторение свойств; он называл такое расположение “законом октав”. Многие усматривают случайность в таком объединении, и тем не менее заслугой Ньюлендса следует считать то, что он осознал важность систематизации на основе атомных масс. Эта попытка достойна упоминания, хотя, возможно, и нуждается в некоторых коррективах.

В 1868 г. немецкий химик *Лотар Мейер* построил график зависимости между атомным объемом (объем 1 моль-атома элемента в твердом состоянии, выраженный в  $\text{см}^3$ , т.е. отношение атомная масса/плотность), отложенной по оси ординат, и атомной массой, отложенной по оси абсцисс, на котором замечательным образом проявилась присущая элементам периодичность.

Несмотря на то, что до открытия Д.И. Менделеева было сделано много попыток классификации, систематизации химических элементов (*Доберейнер, Одлинг, Ньюлендс, де Шанкуртуа, Мейер*), основанные на частных закономерностях в атомных массах групп сходных элементов, но не было найдено общего закона. Гениальность Д.И. Менделеева проявилась именно в том, что в поисках всеобщей системы элементов он открыл закон, впервые выразив его в форме периодической таблицы элементов.

*Периодический закон* был открыт в 1869 г. *Д.И. Менделеевым* со следующей формулировкой:

***свойства элементов, а потому и образуемых ими простых и сложных тел (веществ), находятся в периодической зависимости от их атомного веса.***

Современная формулировка:

***свойства химических элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов химических элементов.***

**Структура периодической системы.** Периодическая система элементов состоит из периодов, групп и подгрупп. *Периодом называется последовательный ряд элементов, размещенных в порядке возрастания заряда ядра атомов, электронная конфигурация которых изменяется от  $ns^1$  до  $ns^2np^6$  (или до  $ns^2$  у первого периода).* Периоды начинаются с s-элемента и заканчиваются р-элементом (у первого периода – s-элементом). Малые периоды содержат 2 и 8 элементов, большие периоды – 18 и 32 элемента, седьмой период остается незавершенным.

К сожалению, причину периодичности изменения свойств элементов Д.И. Менделеев не смог объяснить, поскольку теория строения атома еще не была открыта. С открытием ее стало



известно, что периодические изменения свойств химических элементов обусловлены повторением электронной конфигурации внешнего энергетического уровня (валентных электронов) их атомов с увеличением заряда ядра.

**Всего 7 периодов, 8 групп.** Группы делятся на главные и побочные. Рассмотрим особенности заполнения электронных слоев и оболочек атомов периодической системы.

1. Номер периода совпадает с максимальным значением главного квантового числа для элементов данного периода, т.е. начало каждого периода совпадает с началом нового электронного слоя.
2. Каждый период начинается с элементов (водорода и щелочных металлов), для которых наружная оболочка состоит из одного электрона  $ns^1$ . Завершается любой период благородным газом с октетной (кроме гелия) внешней электронной оболочкой  $ns^2np^6$  при  $n > 1$ .
3. У типических элементов (элементы второго и третьего периодов) и элементов главных подгрупп (группы А), непосредственно следующих за типическими по вертикали, заполняются либо внешние  $ns$ -орбитали (IA- и IIA-группы), либо внешние  $np$ -орбитали (IIIA- и VIIIA-группы). Заполнение внешнего  $s$ -подуровня обуславливает *металлические* свойства, заполнение внешнего  $p$ -подуровня – *неметаллические* свойства, полностью сформированная конфигурация – *химическую инертность*. У элементов побочных подгрупп (группы В), включая побочную подгруппу VIII-группы, происходит заполнение внутренних  $(n-1)$   $d$ -орбиталей. Они называются *d-элементами* или *переходными металлами*.
4. Для лантаноидов и актиноидов характерно заполнение глубинных  $(n-2)$   $f$ -орбиталей (соответственно, 4f и 5f-орбиталей). Поэтому лантаноиды и актиноиды относятся к *f-элементам*.
5. Подгруппы включают в себя элементы с аналогичными электронными структурами. Элементы, которые во всех степенях окисления имеют одинаковые электронные конфигурации, называются *полными электронными аналогами*, в случае, когда не при всех степенях окисления, – *неполные электронные аналоги* (например, В – Тl – неполные, а Ga – Тl – полные электронные аналоги).

### 3.2. Классификация элементов на основе периодической системы

**Способы изображения периодической таблицы.** Существует несколько отличающихся вариантов изображения таблицы элементов. В обычном варианте элементы с близкими свойствами располагаются в вертикальных столбцах, называемых *группами*: они обозначаются римскими цифрами от I до VIII. Горизонтальные ряды, обозначаемые арабскими цифрами 1 – 7, называются *периодами*. Периоды с первого по третий называются *короткими*, четвертый и следующий – *длинными*, иногда периоды 4 – 7 называют первым – четвертым длинными периодами.

Изображенная на рисунке 2 форма таблицы с периодами, расположенными в одну линию по горизонтали, называется вариантом с *длинными периодами*; таблица, представленная на рисунке 3, носит название варианта с *короткими периодами*. Для того, чтобы показать сходство элементов, расположенных по одной вертикали, удобнее вариант с длинными периодами. Необходимо обратить внимание на то, что в таблице с короткими периодами символы похожих элементов, помещенных в одной клетке, смещены вправо и влево друг относительно друга.

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A			IB	II B	III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII B
1	1 H																	
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	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	35 Br	36 Kr
5	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	53 I	54 Xe
6	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	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac															

Щелочные металлы

Щелочноземельные металлы

Редкоземельные металлы

Группа титана

Группа ванадия

Группа хрома

Группа марганца

Группа железа (Fe, Co, Ni)

Группа платины (остальные элементы)

Группа меди

Группа цинка

Группа бора

Группа углерода

Группа азота

Халькогены

Галогены

Благородные газы

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Лантаноиды

Актиноиды

Рис. 2. Периодическая таблица с длинными периодами

	I A B		II A B		III A B		IV A B		V A B		VI A B		VII A B		VIII		0
1	1 H																2 He
2	3 Li		4 Be		5 B		6 C		7 N		8 O		9 F				10 Ne
3	11 Na		12 Mg		13 Al		14 Si		15 P		16 S		17 Cl				18 Ar
4	19 K	29 Cu	20 Ca	30 Zn	21 Sc	31 Ga	22 Ti	32 Ge	23 V	33 As	24 Cr	34 Se	25 Mn	35 Br	26 27 28 Fe Co Ni		36 Kr
5	37 Rb	47 Ag	38 Sr	48 Cd	39 Y	49 In	40 Zr	50 Sn	41 Nb	51 Sb	42 Mo	52 Te	43 Tc	53 I	44 45 46 Ru Rh Pd		54 Xe
6	55 Cs	79 Au	56 Ba	80 Hg	57 La*	81 Tl	72 Hf	82 Pb	73 Ta	83 Bi	74 W	84 Po	75 Re	85 At	76 77 78 Os Ir Pt		86 Rn
7	87 Fr		88 Ra		89 Ac**												
*Лантаноиды			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**Актиноиды			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Рис. 3. Периодическая таблица с короткими периодами. Обратите внимание на то, что в клетках символы элементов сдвинуты влево или вправо

### 3.3. Свойства элементов и периодичность их изменения

#### *Периодические свойства элементов.*

Основные тенденции периодического изменения свойств элементов следующие:

- 1) в группе элементов (вертикальная периодичность – основная и вторичная);
- 2) вдоль периода (горизонтальная периодичность – основная и внутренняя);
- 3) диагональная периодичность – сходство свойств;
- 4) звездное направление – свойство центрального атома элемента является средним арифметическим окружающих его атомов элементов.

Так как электронное строение элементов изменяется периодически, то, соответственно, периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, такие, как энергия ионизации, размеры атомов, окислительно-восстановительные, термодинамические и другие свойства.

*Атомным или ковалентным радиусом ( $r^o$ )* называется условный радиус атома, вычисленный из длин связи атома с другими атомами в веществе. За атомный радиус принимают половину расстояния между ядрами ближайших атомов в простом веществе.

По периоду атомный радиус уменьшается. Это связано с тем, что постоянно прибавляющиеся электроны описываются орбиталями с почти равными характеристиками (главное квантовое число электронов внешней оболочки  $n$  – постоянно). Поэтому увеличивающийся по периоду заряд ядра притягивает электроны с большей силой, что и уменьшает радиус.

В рядах d-элементов изменение атомного радиуса невелико. В ряду f-элементов атомный радиус уменьшается (лантаноидное и актиноидное сжатие). В главных подгруппах атомный радиус растет с увеличением заряда ядра  $Z$ , так как увеличивается главное квантовое число  $n$ , определяющее среднее расстояние электрона от ядра.

*Ионный радиус ( $r_{и}$ )* – это условный радиус атома, вычисленный в предположении ионной связи из длины ионной связи.

*Энергия ионизации ( $I$ )* – энергия, которую необходимо затратить для отрыва 1 моля электрона от 1 моля нейтрального атома.

В результате ионизации атомы превращаются в положительно заряженные ионы. Энергию ионизации ( $I$ ) выражают либо в килоджоулях на моль (кДж/моль), либо в электронвольтах (эВ).

Энергия ионизации характеризует восстановительную способность элемента. Первая энергия ионизации (рис. 4) определяется электронным строением элементов, и ее изменение имеет периодический характер.

Энергия ионизации возрастает по **периоду**. Наименьшие значения энергии ионизации имеют щелочные элементы, находящиеся в начале периода, наибольшими значениями энергии ионизации характеризуются благородные газы, находящиеся в конце периода. Пики на кривой зависимости энергии ионизации от порядкового номера элемента наблюдаются у элементов с законченной s-орбиталью (Be, Mg) и d-подуровнем (Zn, Cd, Hg), и p-орбиталью, в АО которой находится по одному электрону (N, P, As). Минимумы на кривой наблюдаются у элементов, имеющих на внешнем подуровне по одному электрону (щелочные металлы, В, Al, Ga, In).

График зависимости значений ионизационного потенциала для каждого элемента от его атомного номера наглядно отражает электронную структуру оболочек атомов.

В одной и той же **группе** энергия ионизации несколько уменьшается с увеличением порядкового номера элемента, что обусловлено увеличением размеров атомов и расстояния внешних подуровней от ядра.

Кроме первой энергии ионизации, элементы с многоэлектронными атомами могут характеризоваться второй  $I_2$ , третьей  $I_3$  и более высокой энергией ионизации, которые равны, соответственно, энергии отрыва молей электронов от молей ионов  $\text{Э}^+$ ,  $\text{Э}^{2+}$  и т.д. При этом

энергии ионизации возрастают с увеличением их номеров, т.е.  $I_1 < I_2 < I_3$ . Особенно резкое увеличение энергии ионизации наблюдается при отрыве электронов из заполненной орбитали.

Для выяснения закономерностей, характерных для энергии ионизации, необходимо учесть факторы, определяющие энергию электронов в атомах. Особенности влияния электронов можно объяснить с помощью двух взаимосвязанных понятий: **экранирование заряда ядра** и **эффект проникновения электронов к ядру**.

*Эффект экранирования* состоит в уменьшении воздействия на электроны положительного заряда ядра, что обусловлено наличием между рассматриваемым электроном и ядром других электронов. Экранирование возрастает с увеличением числа электронных слоев, окружающих ядро.

Эффект проникновения электрона обусловлен тем, что согласно квантовой механике электрон может находиться в любой точке атома. Наружный электрон проникает к ядру через слои внутренних электронов. Эффект проникновения электрона увеличивает прочность связи его с ядром. При одинаковом значении  $n$  в непосредственной близости к ядру сконцентрированная тем большая часть электронного облака, чем меньше  $l$ , поэтому наиболее проникающими являются  $s$ -электроны, менее –  $p$ -электроны и еще менее –  $d$ -электроны.

*Сродство к электрону ( $E_{ср}$ )* – это энергия, выделяющаяся или поглощающаяся при присоединении 1 моля электрона к 1 молю нейтрального атома.

Например:  $\text{Э} + e^- = \text{Э}^-$

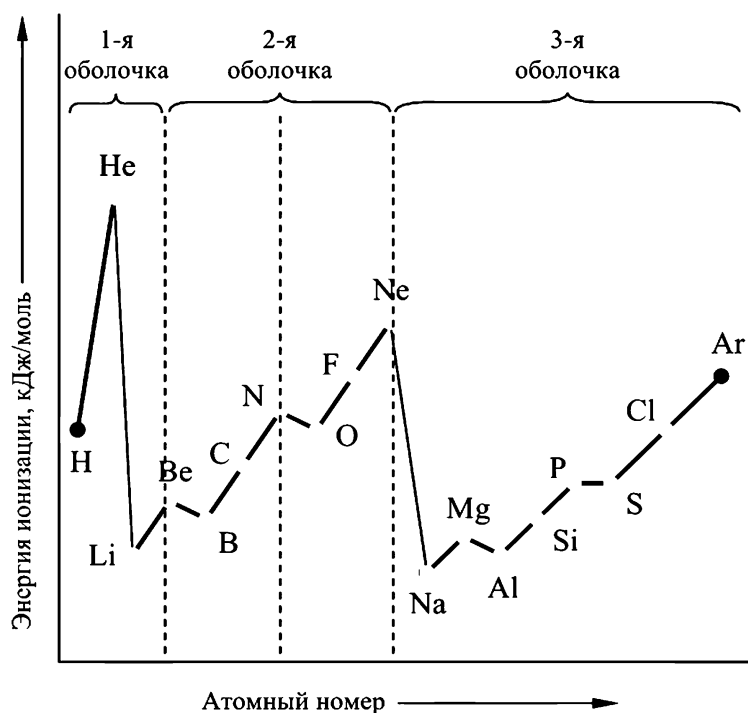


Рис. 4. Первые потенциалы ионизации элементов

Сродство к электрону  $E_{ср}$  количественно выражается в кДж/моль или эВ. Сродство к электрону зависит от положения элемента в периодической системе. Наибольшие значения сродства к электрону имеют галогены, кислород, сера, наименьшие и даже отрицательные значения ее – элементы с электронной конфигурацией  $s^2$  (He, Be, Mg, Zn), с полностью или наполовину заполненными  $p$ -подуровнями –  $p^3$ ,  $p^6$  (Ne, Ar, Kr, N, P, As).

*Электроотрицательность атома* – это способность атома в молекуле (соединении) притягивать электроны, связывающие его с другими атомами.

Количественная характеристика электроотрицательности условна. Имеется много шкал электроотрицательности. Четкий физический смысл имеет шкала электроотрицательности

Малликена, в которой за меру электроотрицательности атома  $A$  взята средняя величина энергии ионизации и сродства к электрону:

$$X = S (I + E_{\text{ср}}).$$

Чем больше  $I + E_{\text{ср}}$ , тем труднее оторвать электрон от атома и тем больше выделяется энергии при присоединении электрона. **В периоде** электроотрицательность увеличивается, **в подгруппе** – уменьшается.

### 3.4. Периодически и неперіодически изменяющиеся свойства

К периодически меняющимся свойствам относятся свойства, связанные с периодичностью изменения электронной конфигурации атомов.

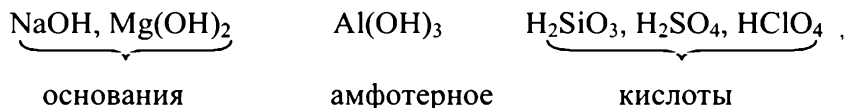
#### **Металлические и неметаллические свойства.**

Количественно металличность и неметалличность определяются электроотрицательностью элемента. Чем ниже электроотрицательность, тем сильнее выражены его неметаллические свойства.

По периодам металличность уменьшается, неметалличность – увеличивается. По группам металличность возрастает. Самым ярко выраженным металлом является цезий, самым выраженным неметаллом – фтор: по периоду металличность уменьшается, т.к. энергия сродства к электрону увеличивается, а сверху вниз по группе металличность увеличивается, т.к. уменьшается энергия ионизации.

**Кисотно-основные свойства.** Наиболее электроположительные металлы – щелочные – образуют самые сильные основания. Электроотрицательные элементы образуют сильные кислотные кислоты.

По периоду уменьшается способность к образованию оснований и растет способность к образованию кислот:



кислотные свойства по периоду возрастают, т.к. слева направо радиусы ионов уменьшаются.

В группе электроположительных элементов нарастает сила оснований:  $\text{Be(OH)}_2$  является амфотерным соединением,  $\text{Ba(OH)}_2$  – сильное основание: основные свойства сверху вниз по группе возрастают, т.к. происходит увеличение радиусов ионов.

**Окислительно-восстановительные свойства.** Наиболее электроположительные элементы (щелочные металлы) являются самыми сильными восстановителями, наиболее электроотрицательные элементы проявляют свойства сильных окислителей.

По периоду ослабевают восстановительные и усиливаются окислительные свойства элементов. Например, в третьем периоде восстановительная способность уменьшается в последовательности: Na, Mg, Al, Si, P, так как энергия ионизации возрастает; окислительная способность растет в последовательности: P, S, Cl, так как увеличивается сродство к электрону. Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от числа проявляемых им степеней окисления. По периоду число проявляемых элементами степеней окисления возрастает.

По группам нарастает восстановительная способность (т.к. энергия ионизации уменьшается) и уменьшается окислительная (т.к. энергия сродства к электрону уменьшается): во второй группе (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) самым сильным восстановителем является барий, в седьмой группе (F, Cl, Br, I) самый слабый окислитель – йод.

#### **Вторичная периодичность**

Открытое Е.В. Бироном (Россия) в 1915 г. явление *вторичной периодичности* было установлено для многих свойств. Это явление было объяснено С.А. Шукаревым (1940 г.). Оно



связано с заполнением в соответствующих местах системы d- и f-оболочек, приводящим к упрочнению связи с ядром внешних s- и p-электронов. Это упрочнение сильнее всего сказывается на свойствах s-электронов, менее – на p-электронах и еще менее – на d-электронах. Вторичная периодичность проявляется резко в свойствах соединений основных подгрупп, отвечающих валентности, равной или близкой номеру группы.

Вторичная периодичность – это немонотонное изменение свойств элементов в подгруппе.

На кривых изменения суммы первых четырех энергий ионизации и орбитальных атомных радиусов в ряду C – Si – Ge – Sn – Pb имеются внутренние максимумы и минимумы (рис. 5)

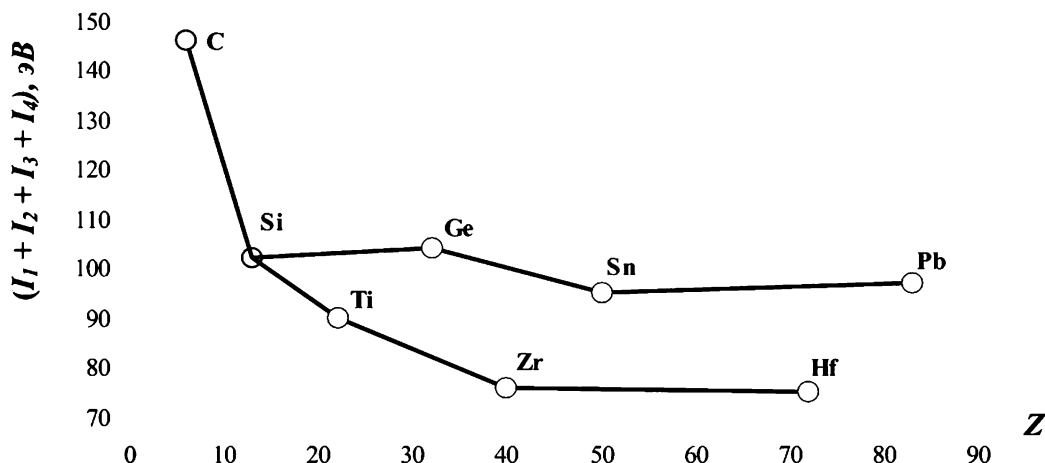
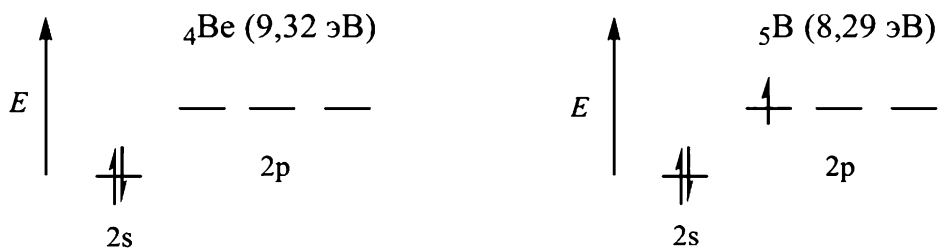


Рис. 5. Зависимость суммы первых четырех энергий ионизации атомов элементов IV группы от порядкового номера элемента

Из полученного графика видно, что для атомов C, Si, Ti, Zr и Hf кривая соединения плавная плавной кривой. Но для ряда C, Si, Ge, Sn и Pb из-за эффекта проникновения электрона к ядру ход кривой немонотонный (поэтому нельзя, например, найти суммарную энергию ионизации для Sn как полусумму этих величин для Ge и Pb).

В характере изменения свойств элементов по периоду проявляется *внутренняя периодичность* (рис. 4).

Так, при переходе от бериллия к бору, несмотря на увеличение заряда ядра, энергия ионизации атомов уменьшается:



Это объясняется тем, что притяжение к ядру 2p-электрона атома бора ослаблено за счет экранирующего действия 2s-электронов. Эти факты свидетельствуют о внутренне периодическом характере изменения свойств по периоду, что отчетливо проиллюстрировано на рис. 4.

#### Непериодически изменяющиеся свойства.

Непериодически меняются свойства, связанные со структурой ядра и зависят от порядкового номера. К непериодически меняющимся свойствам относятся:

- 1) рентгеновские спектры;

- 2) изменение атомной массы;
- 3) радиоактивность;
- 4) теплоемкость.

#### **Контрольные вопросы и упражнения**

1. Какова структура периодической системы элементов Д.И. Менделеева? Дайте пояснение понятиям: группа, подгруппа, период, ряд.
2. Какие свойства изменяются периодически, и какие – непериодически? Почему?
3. Расположите элементы в порядке возрастания неметаллических свойств, если потенциалы ионизации равны:  $I_B = 8.3$ ,  $I_{Li} = 5.4$ ,  $I_N = 4.5$ ,  $I_C = 11.2$  эВ.
4. Что такое сродство к электрону? У каких элементов энергия сродства к электрону наибольшая?
5. Каковы электронные структуры ионов  $Li^+$  и  $Be^{2+}$ ? Почему в случае лития второй потенциал ионизации значительно больше, чем у атома бериллия?
6. Как объяснить закономерность изменения ионных радиусов элементов IV периода?

## Глава 4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

### 4.1. Основные характеристики химической связи

Химической связью называется взаимодействие двух или нескольких атомов, обуславливающее образование химически устойчивой многоатомной системы и характеризующееся существенной перестройкой электронных оболочек связывающихся атомов.

Основными характеристиками химической связи являются: длина связи, энергия связи, полярность связи, насыщенность (ковалентность) связи, направленность связи, кратность связи.

*Длина химической связи.* Под длиной связи понимают расстояние между центрами ядер атомов в молекуле (и кристалле), когда силы притяжения уравновешены силами отталкивания и энергия системы минимальна. Длина связи зависит от размеров электронных оболочек и степени их перекрывания. Единицей измерения длины химической связи является нм (нанометр).

*Энергия химической связи.* Мерой прочности химической связи служит энергия связи. Ее величина определяется работой, необходимой для разрушения связи, или выигрышем в энергии при образовании вещества из отдельных атомов. Энергия химической связи имеет единицу измерения кДж/моль. Между длиной и энергией связи имеется определенная корреляция: с уменьшением длины связи растет энергия связи и, соответственно, устойчивость молекул.

*Полярность и направленность связи.* Химическая связь характеризуется определенной пространственной направленностью. Если двухатомные молекулы всегда линейны, то формы многоатомных молекул могут быть различными. Например, трехатомные молекулы типа  $AB_2$  бывают как линейными ( $CO_2$ ,  $HgCl_2$ ), так и угловыми ( $H_2O$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ). Пространственное строение молекул может быть выявлено различными методами, например, определение электрических моментов диполей и др.

Электрический момент диполя является мерой полярности молекул. Между взаимодействующими атомами, которые различаются по электроотрицательности, возникают полярные связи. В результате смещения электронной плотности в сторону более электроотрицательного партнера происходит разделение “центров тяжести” положительного и отрицательного зарядов и возникает *диполь*, представляемый собой систему из двух равных и противоположных по знаку зарядов  $\delta^+$  и  $\delta^-$ , находящихся на определенном расстоянии  $l$  (длина диполя) друг от друга.

Диполь выражают через электрический момент диполя  $\mu$ , который представляет собой произведение заряда  $\delta$  на длину диполя  $l$ :

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

Единицы измерения дипольного момента: Кл·м (кулон·метр) и дебай Д, равную  $3,3 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

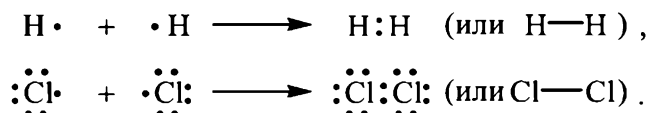
Существование электрических моментов диполей в молекулах и их величина определяются пространственной направленностью химической связи.

### 4.2. Основные виды связей

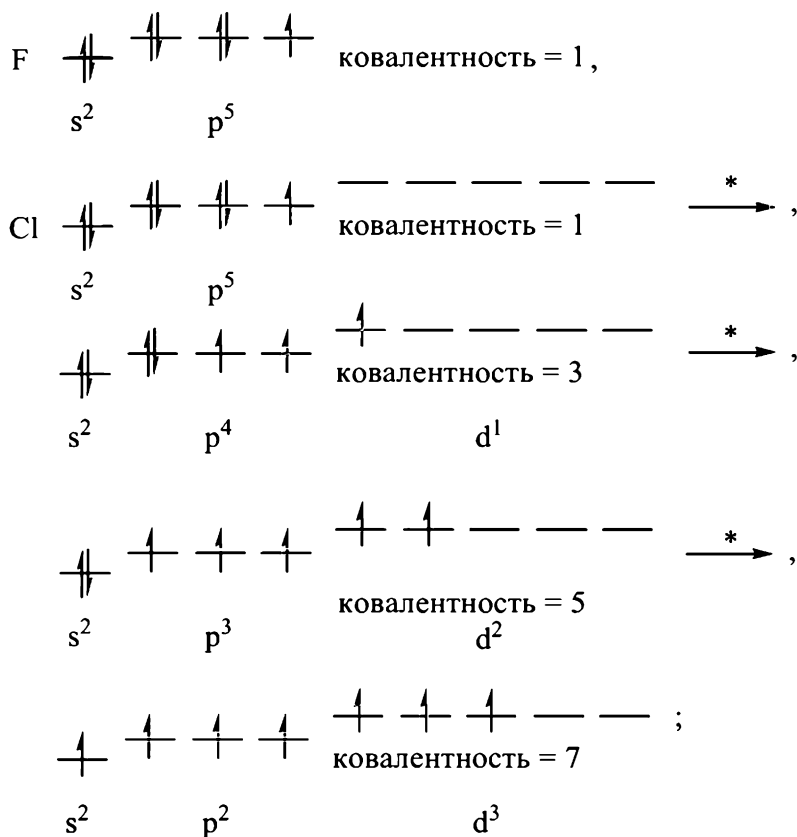
К основным видам химической связи относятся ионная, ковалентная и металлическая связи. Кроме того, между молекулами возникает водородная химическая связь и происходят ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

### 4.3. Ковалентная связь. Метод валентных связей

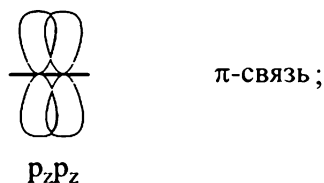
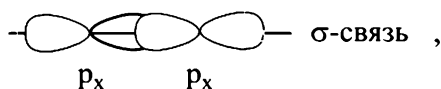
Начало учению о ковалентной связи положил американский ученый Г. Льюис (1916 г.). Он объяснил возникновение химической связи образованием общей электронной пары между двумя атомами, в которую входит по одному электрону от каждого атома:



Для ковалентной связи характерны: 1) *насыщаемость* (ковалентность – число атомных орбиталей, участвующих в образовании ковалентной связи). Так, для атома фтора она равна 1, т.к. он имеет  $2s^2 2p^5$  электронную конфигурацию с одним неспаренным электроном, который может участвовать в образовании химической связи. А у атома хлора могут быть насыщаемость 1, 3, 5, 7, т.к. с наличием  $3d^0$  орбитали может переходить в возбужденное состояние с образованием неспаренного электрона.



2) *направленность*:



3) *поляризуемость*:

$H_2, F_2$  – неполярные:  $H \times H$ ,

$HF, H_2O$  – полярные:  $H \times F$ .

Основы методов валентных связей заложили *Гейтлер* и *Лондон* (Германия, 1927 г.) расчетами электронной плотности и энергии в молекуле водорода. В этих расчетах расстояние между ядрами атомов водорода  $R$  рассматривается как переменный параметр. В системе имеются два электрона, потенциальная энергия системы есть функция координат обоих электронов  $V(1, 2)$ . Находят двухэлектронную волновую функцию  $\psi(1, 2)$ . Волновое уравнение Шредингера решается в этом случае так же, только приблизительно. При решении его находят и полную энергию системы  $E$  как функцию  $R$  (рис. 6).

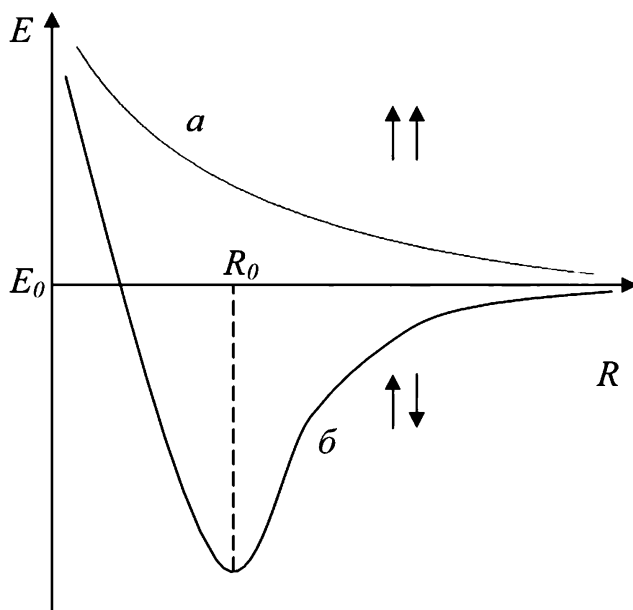


Рис. 6. Полная энергия системы из двух атомов водорода, находящихся на расстоянии  $R$  друг от друга:  $a$  – электроны имеют параллельные спины;  $b$  – электроны имеют противоположные спины;  $E_0$  – энергия атомов водорода, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга.

Оказалось, что при параллельных спинах электронов энергия системы возрастает при сближении атомов водорода, поэтому молекула не образуется. Наоборот, при противоположных спинах электронов сближение атомов приводит к уменьшению энергии системы, т.е. образуется молекула водорода  $H_2$ . Однако после достижения определенного расстояния  $R_0$  между ядрами дальнейшее их сближение приводит к возрастанию энергии (между ядрами оказывается слишком малая область с повышенной электронной плотностью). Это расстояние  $R_0$  и есть равновесное межъядерное расстояние в молекуле водорода.

Метод ВС основывается на следующих положениях:

1. Ковалентная химическая связь осуществляется двумя валентными электронами за счет электронных пар; при этом электроны, принадлежащие двум атомам, должны обладать противоположно направленными спинами.
2. В пространстве связь располагается по направлению, в котором возможность перекрывания атомных орбиталей наибольшая.
3. Прочность ковалентной связи тем больше, чем выше степень перекрывания электронных облаков.

Ковалентная связь образуется при перекрывании атомных орбиталей по двум механизмам: **обменный** и **донорно-акцепторный**.

При **обменном механизме** предполагается, что химическая связь образуется за счет неспаренных электронов атомов. Для образования общей электронной пары каждый атом предоставляет по электрону.

Рассмотрим на примере образования молекулы водорода:

а) стехиометрическая формула водорода:  $H_2$ ;

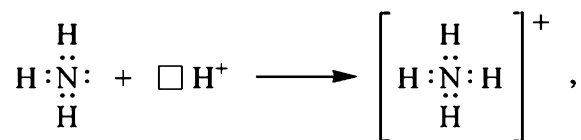
б) электронные конфигурации атомов (ионов):  $1s^1$ ;

в) схема образования молекулы из атомов (или ионов):





Образование связи по **донорно-акцепторному** механизму рассмотрим на примере образования иона аммония ( $\text{NH}_4^+$ ):



$\text{NH}_3$  – донор, а  $\text{H}^+$  – акцептор.

Химическая связь возникает благодаря тому, что неподеленная электронная пара азота занимает вакантную орбиталь иона водорода, таким образом, появляется необходимая общая электронная пара.

Частица, представляющая неподеленную электронную пару, называется *донором*, а вакантная орбиталь – *акцептором*.

Таким образом, *ковалентность* определяется числом орбиталей атомов, участвующих в образовании связей.

Для образования связи атому обычно необходимы электроны, участвующие в этой связи, и пространство в орбитали для присоединения электрона другого атома. Для элементов второго периода периодической системы химических элементов число электронов на внешней электронной оболочке атома, способных к связи, ограничивается восемью. Таблица внизу показывает, как число связей, образуемых атомом, связано с положением элемента в периодической системе:

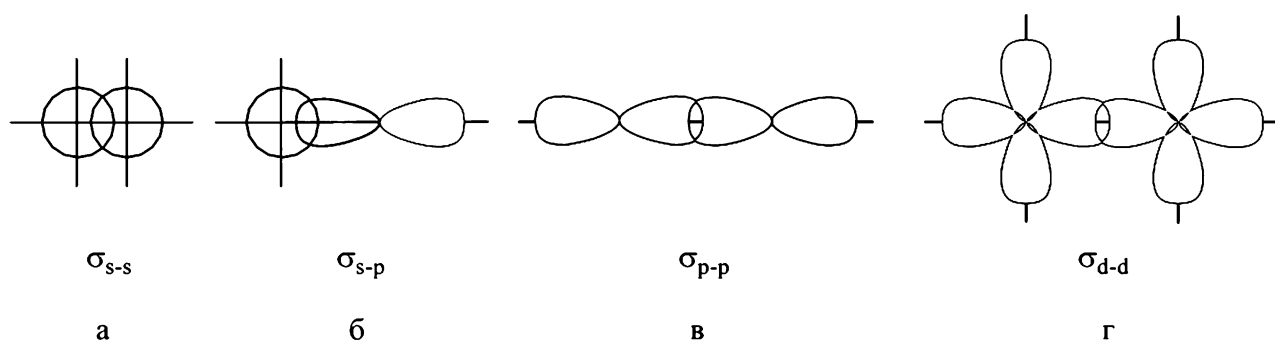
Элемент	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>
Число электронов на внешней оболочке	3	4	5	6	7	8
Число свободных мест на внешней оболочке	5	4	3	2	1	0
Число образуемых связей	3	4	3	2	1	0
Примеры						

электронные пары

Как уже указывалось, ковалентная связь характеризуется **направленностью**, что обусловлено определенными ориентациями атомных орбиталей в пространстве. В зависимости от направления перекрывания атомных орбиталей различают несколько типов ковалентной связи:  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связи.

**Сигма связь.** Химическая связь, при которой область перекрывания атомных орбиталей располагается на линии, соединяющей ядра двух атомов.  $\sigma$ -связь может быть образована при перекрывании s-орбиталей (рис. а), s- и p-орбиталей (рис. б), p-орбиталей (рис. в), d-орбиталей (рис. г), а также d- и s-орбиталей и т.д

**Кратные связи** – ковалентные связи, осуществляемые более чем одной парой электронов. Кроме простых  $\sigma$ -связей, существуют кратные (двойные и тройные) связи, которые образуются при наложении  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связей.



**Пи-связь.** Связь, образованная перекрыванием атомных орбиталей по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрывания), называется  $\pi$ -связью. Связь, образованная перекрыванием d-орбиталей всеми четырьмя лепестками, называется  $\delta$ -связью. Различные типы  $\pi$ - и  $\delta$ -связей показаны на рис. 7.

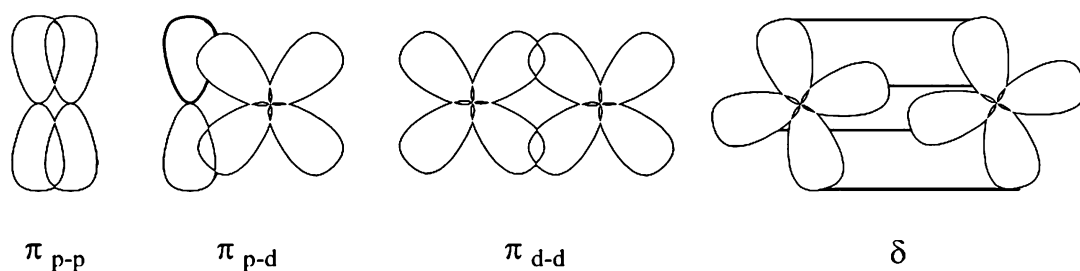
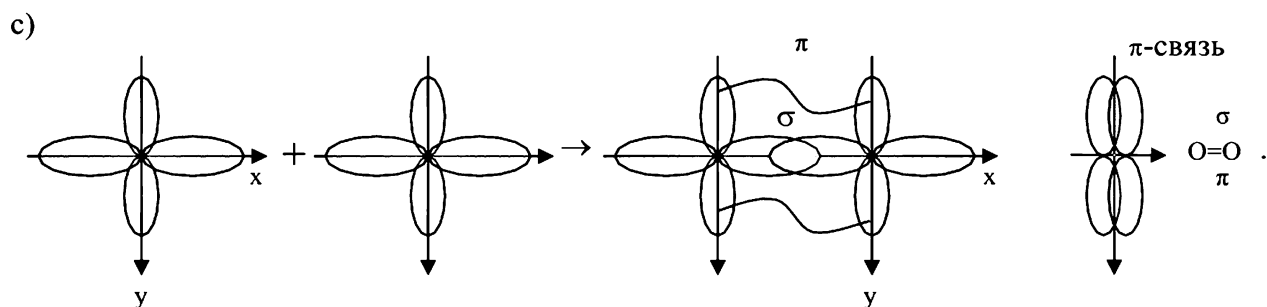
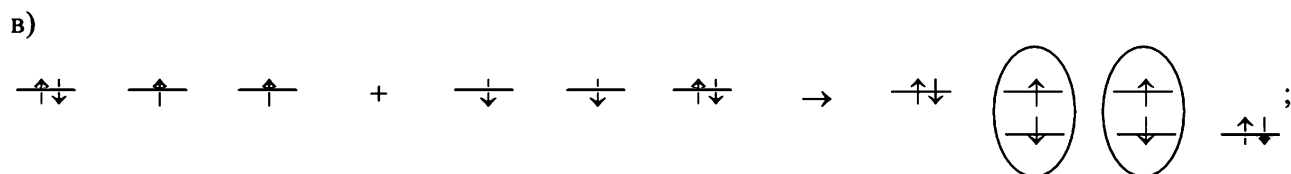
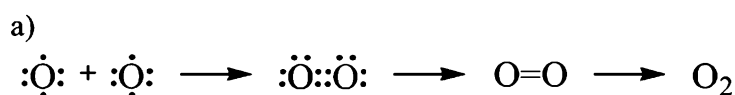
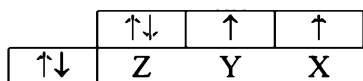
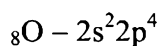


Рис. 7. Различные типы связей

При наложении  $\pi$ -связи на  $\sigma$ -связь образуется **двойная связь**, например, рассмотрим образование  $\pi$ -связи в молекуле кислорода:



При наложении двух  $\pi$ -связей на  $\sigma$ -связь образуется *тройная связь*, например, в молекуле азота:  $N \equiv N$ .

Число связей между атомами в методе ВС называется *кратностью связи*.

В зависимости от степени обобществления электронной плотности химической связи между несколькими атомами различают локализованную и делокализованную химическую связь.

*Локализованной связью* называется такая химическая связь, электронная плотность которой сконцентрирована (локализована) в пространстве между двумя ядрами.

*Делокализованная связь*. Если электронная плотность химической связи распределена между тремя и более ядрами, то такая связь называется трехцентрковой, многоцентрковой, а в общем случае – делокализованной.

### Гибридизация атомных орбиталей

В основе теории направленных валентностей в рамках МВС лежит принцип максимального перекрывания атомных орбиталей. Для того чтобы согласовать теоретические выводы о строении молекул с экспериментальными данными *Полинг* ввел приближенную концепцию гибридных (смешанных) орбиталей, а также понятие гибридизация АО.

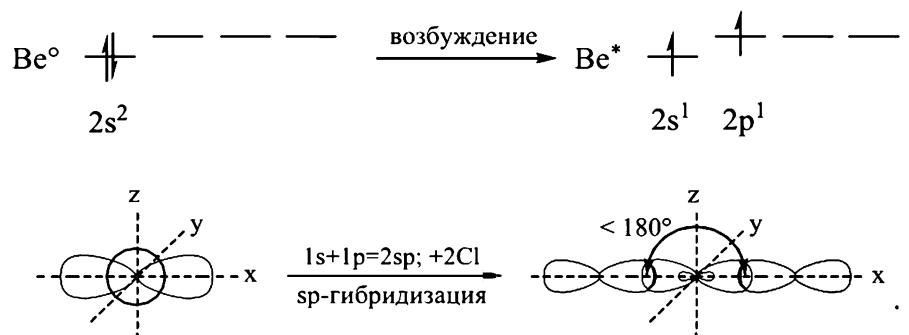
Гибридные атомные орбитали вычисляют, как линейную комбинацию центрально-симметричных атомных орбиталей. Число полученных гибридных атомных орбиталей равно числу исходных центрально-симметричных атомных орбиталей.

*Гибридизация атомных орбиталей* – это смешение разных по форме, но близких по энергии атомных орбиталей и превращение их в одинаковые по форме и энергии гибридизованные орбитали.

Известны:  $sp$  ( $s+p$ ),  $sp^2$  ( $s+2p$ ),  $sp^3$  ( $s+3p$ ),  $sp^3d$  ( $s+3p+d$ ),  $dsp^2$  ( $d+s+2p$ ) и др.

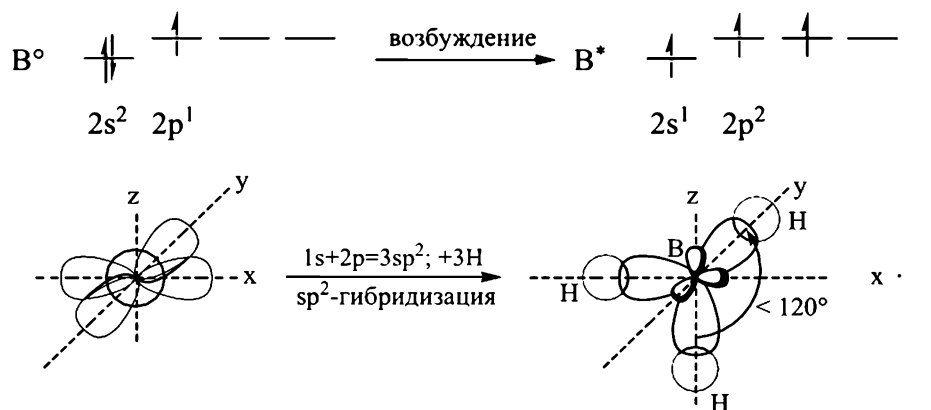
Примеры:

1.  $sp$ -гибридизация в атоме Ве при образовании молекулы  $BeCl_2$  по схеме:



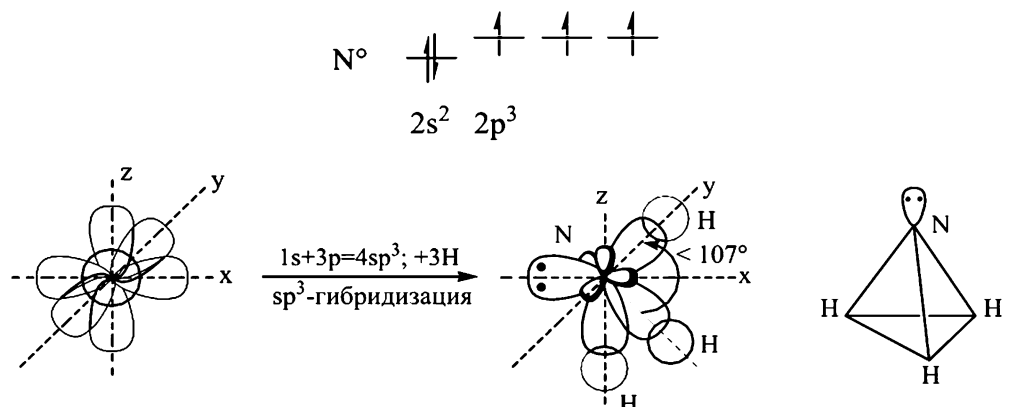
Отсюда следует, что  $BeCl_2$  – 3-х атомная молекула, имеет линейную форму, валентный угол =  $180^\circ$ .

2.  $sp^2$ -гибридизация в атоме бора В при образовании молекулы  $BH_3$ :



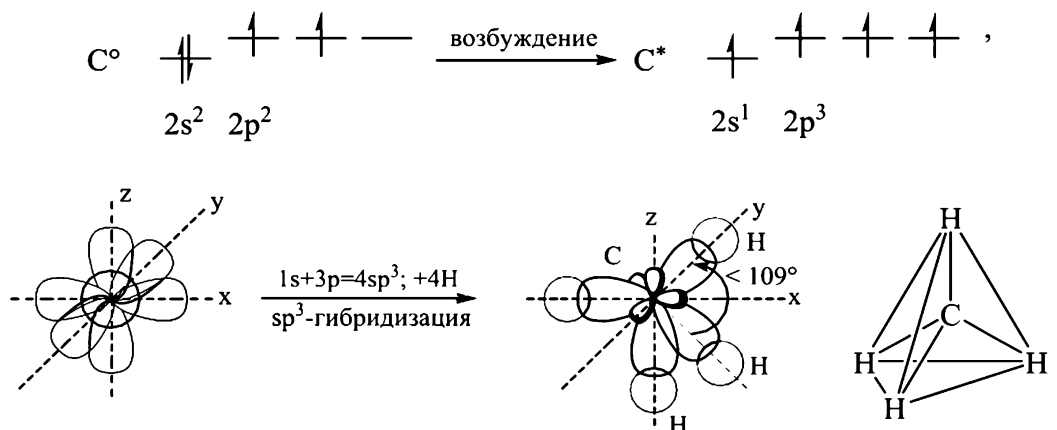
Форма молекулы – плоский треугольник, валентный угол =  $120^\circ$ .

3.  $sp^3$ -гибридизация в атоме азота N, при образовании молекулы аммиака  $NH_3$ :



Пирамидальная форма молекулы аммиака, валентный угол –  $107^\circ$ .

4.  $sp^3$ -гибридизация в атоме углерода C, при образовании молекулы метана  $CH_4$ :



Молекула метана – тетраэдрическая форма, валентный угол –  $109^\circ$ .

В таблице 2 приведена пространственная конфигурация некоторых соединений.

Таблица 2

Пространственная конфигурация некоторых соединений

Тип гибридизации	Конфигурация молекул	Угол между связями, град	Примеры соединений
$sp$	Линейная	180	$ZnCl_2$ , $BeF_2$
$sp^2$ , $dp^2$ , $sd^2$	Плоская тригональная	120	$BCl_3$ , $AlF_3$
$sp^3$ , $sd^3$	Тетраэдр	$109^\circ 28'$	$CH_4$ , $SiH_4$
$dsp^2$	Плоский квадрат	90	$PdBr_4^-$
$dsp^3$	Тригональная бипирамида	90 и 120	$PF_5$
$d^2sp^3$	Октаэдр	90	$SF_6$

Рассмотренный МВС обладает многими достоинствами. Он позволяет предсказывать свойства многих молекул. Однако свойства некоторых молекул и ионов МВС объяснить не в состоянии, например, магнитные свойства, существование молекул с нечетным количеством валентных электронов атомов, молекулярных ионов и др. Более общим методом является метод молекулярных орбиталей, объясняющий эти явления.

#### 4.4. Метод молекулярных орбиталей (МО). Линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО)

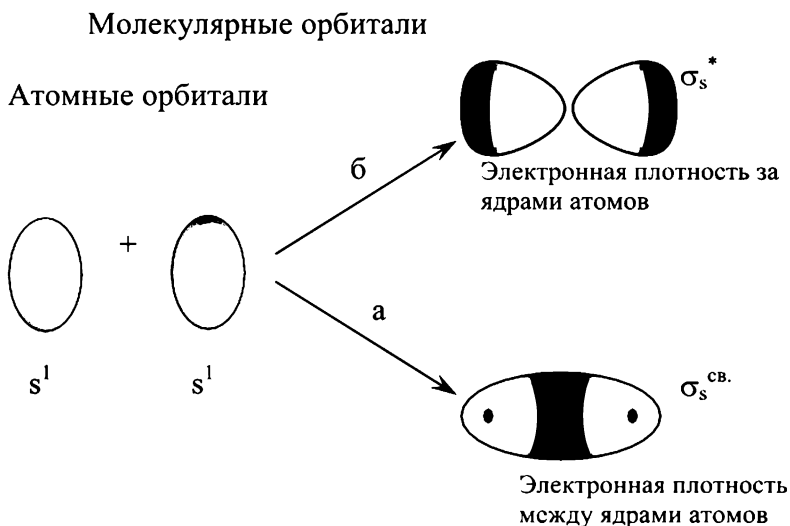
**Основные понятия.** Метод молекулярных орбиталей позволяет объяснить ряд явлений и фактов, необъяснимых с точки зрения МВС.

Согласно методу МО электроны в молекулах распределены по молекулярным орбиталям, которые подобно атомным орбиталям (АО) характеризуются определенной энергией (энергетическим уровнем) и формой. В отличие от АО молекулярные орбитали охватывают не один атом, а всю молекулу, т.е. являются двух- или многоцентровыми.

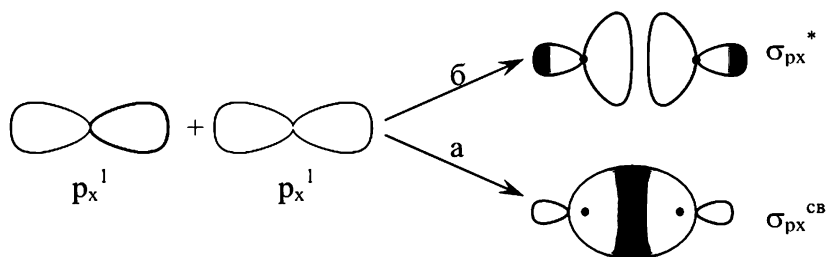
Наиболее широко в методе МО используется линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО). При этом соблюдается несколько правил.

1. Число МО равно общему числу АО, из которых комбинируются МО.
2. Энергия одних МО оказывается выше, других – ниже энергии исходных АО. Средняя энергия МО, полученных из набора АО, приблизительно совпадает со средней энергией этих АО.
3. Электроны заполняют МО, как и АО, согласно принципа наименьших энергий в порядке возрастания энергии, при этом соблюдается принцип запрета Паули и правило Хунда.
4. Как и в методе ВС, прочность связи в методе МО пропорциональна степени перекрытия АО.
5. Существуют молекулярные орбитали трех типов: *связывающие*, *несвязывающие* и *разрыхляющие (антисвязывающие)*, которые определяются методом линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО).

Пример 1.

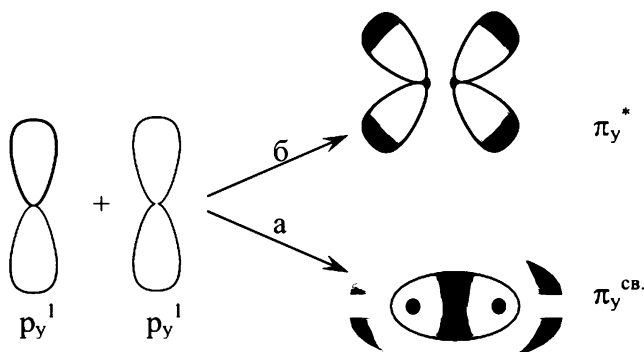


Пример 2.





Пример 3.



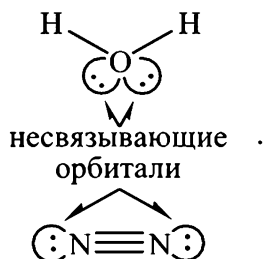
**Связывающие орбитали.** Такие орбитали образуются в результате перекрывания (наложения) атомных орбиталей двух соседних атомов (случай а) в примерах 1, 2, 3).

В свою очередь, связывающие орбитали подразделяются на  $\sigma$ (сигма)-орбитали и  $\pi$ (пи)-орбитали.

**Разрыхляющие орбитали.** Каждая связывающая  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталь состоит из двух перекрывающихся атомных орбиталей. Электроны на таких орбиталях связывают атомы в молекулу. Но электроны могут находиться и на других орбиталях, где они способствуют разъединению молекулы. Такие орбитали называются разрыхляющими (электроны на них “разрыхляют” химическую связь в молекуле).

Для обозначения разрыхляющих орбиталей используется звездочка, например, разрыхляющая  $\sigma$ -орбиталь обозначается  $\sigma^*$  (случай б) в примерах 1, 2, 3). Разрыхляющая орбиталь имеет более высокую энергию, чем соответствующая связывающая орбиталь. Разрыхляющие орбитали имеют пониженную электронную плотность между ядрами, поэтому они не связывают атомы в молекулу и называются антисвязывающими орбиталями.

**Несвязывающие орбитали.** Кроме связывающих и разрыхляющих орбиталей, известны несвязывающие орбитали, которые не оказывают влияния на прочность молекулы. Например, каждый атом в молекуле азота имеет неподеленную пару электронов. Всего у него имеется пять электронов во внешней оболочке. Два из этих пяти электронов образуют неподеленную пару на несвязывающей орбитали:



Остальные три электрона участвуют в образовании тройной связи и находятся на связывающих орбиталях.

**Энергия связи** возрастает при переходе от комбинаций АО первой оболочки к комбинациям АО второй и др. оболочек с более высокими главными квантовыми числами. Например, по возрастанию энергии МО орбитали двухатомных молекул первого периода и начала второго периода (до  $N_2$ ) можно расположить в следующий ряд:

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

Молекулярные орбитали двухатомных молекул конца второго периода по возрастанию энергии располагаются в несколько иной ряд:

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

**Порядок связи** равен половине разности числа электронов на связывающих и разрыхляющих МО:

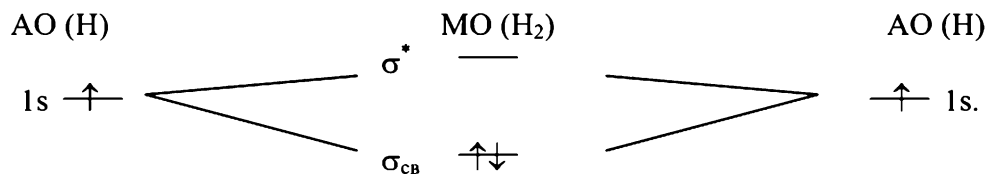
$$\text{Порядок связи (П.С.)} = \frac{\text{число связывающих } e^- - \text{число разрыхляющих } e^-}{2}.$$

Характер распределения электронов по МО позволяет также определить магнитные свойства молекулярных частиц. Частицы, имеющие неспаренные электроны, обладают *парамагнитными* свойствами (втягиваются во внешнее магнитное поле). Молекулы, в которых все электроны парные, являются *диамагнитными* (выталкиваются из внешнего магнитного поля):

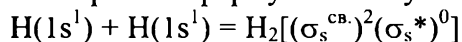


### Образование молекул и молекулярных ионов:

*Пример 1.* Рассмотрим схему образования молекулы водорода  $H_2$ . Водород состоит из двух атомов H с электронной конфигурацией –  $1s^1$ . Линейная комбинация двух  $1s$ -орбиталей образует 2МО (стр. 30):

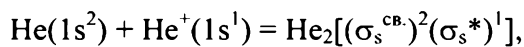
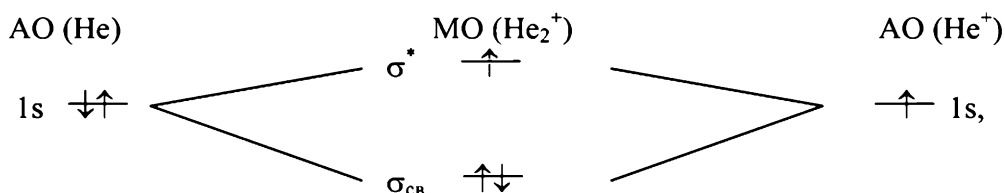


Электронная формула молекулы водорода записывается так:



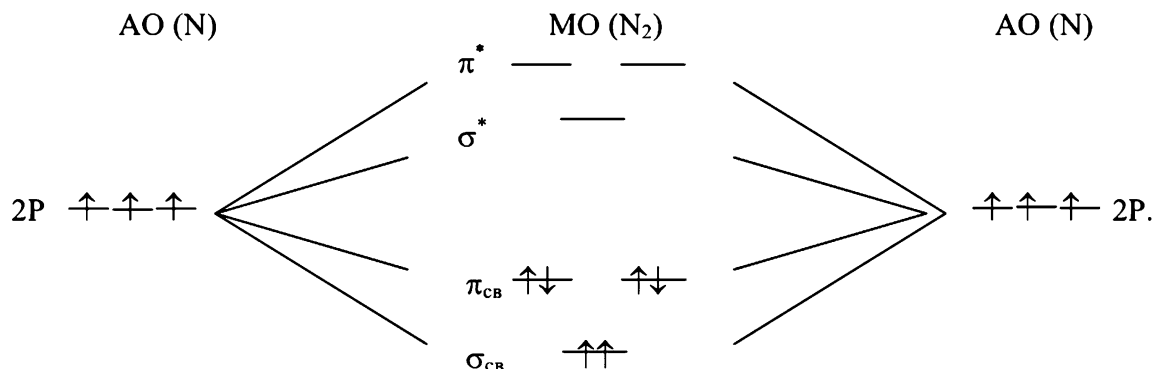
$$\text{п.с.} = \frac{2-0}{2} = 1 \text{ – диамагнетик, связь простая ковалентная.}$$

*Пример 2.*



$$\text{п.с.} = \frac{2-1}{2} = \frac{1}{2} \text{ – парамагнетик, неполная одноэлектронная ковалентная связь.}$$

**Пример 3.**  $N_2$  состоит из двух N –  $1s^2 2s^2 2p^3$  – внутренние электроны ( $1s^2 2s^2$ ) атомов азота не оказывают влияния на химическую связь. ЛКАО трех р-электронов ( $2p^3$ ) – образуют одну  $\sigma$  и две  $\pi$  молекулярные орбитали:

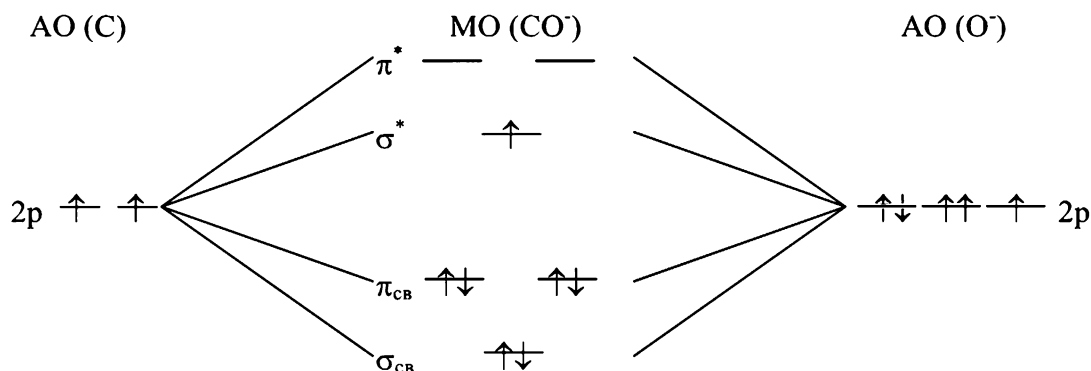


Электронная формула молекулы  $N_2$  условно записывается так:

$$2N(2s^2 2p^3) = N_2[(\sigma_s^{cb})^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_y^{cb})^2 (\pi_z^{cb})^2 (\sigma_x^{cb})^2],$$

$$\text{п.с.} = \frac{6-0}{2} = 3, \text{ диамагнетик.}$$

**Пример 4.** Образование  $CO^-$  из C и  $O^-$ :



Электронную формулу молекулы  $CO^-$  условно можно изобразить следующим образом:

$$C(2s^2 2p^2) + O^-(2s^2 2p^5) = CO^-[(\sigma_s^{cb})^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_x^{cb})^2 (\pi_{z,y}^{cb})^4 (\pi_z^*)^1]$$

$$\text{п.с.} = \frac{6-1}{2} = 2.5, \text{ парамагнитна, ковалентная связь.}$$

### **Теория отталкивания валентных электронных пар.**

Эта теория возникла в результате развития теории Сиджвика-Пауэрлла об отталкивании электронных пар. В основе обеих теорий лежит предположение, что пространственная структура молекул и многоатомных ионов определяется отталкиванием между электронными парами. Каждая электронная пара в молекуле, отталкиваясь от всех остальных электронных пар, должна находиться как можно дальше от них. Поэтому форма молекул и многоатомных ионов определяется, главным образом, имеющимися в них электронными парами, а не атомами. Известно, что пары электронов, находящихся в основном состоянии, существуют в молекулах на связывающих орбиталях либо на несвязывающих орбиталях; в первом случае они представляют собой связывающие пары, а во втором – неподеленные (несвязывающие пары). Форма молекул и валентные углы между связями в них определяются, главным образом, числом электронных пар независимо от того, связывающие они или несвязывающие.

(табл. 3). Однако по суммарному числу электронных пар нельзя полностью объяснить форму молекул и валентные углы в них. Например, по суммарному числу электронных пар нельзя объяснить различия в форме и валентных углах у молекул метана, воды и аммиака. Все эти молекулы имеют по четыре электронные пары. Однако эти различия позволяет объяснить современная теория отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП).

Таблица 3

Предсказания теории отталкивания электронных пар

Число электронных пар	Минимальный угол между парами, °	Структура, обусловленная положением электронных пар
2	180	Линейная
3	120	Плоская тригональная
4	109,5	Тетраэдрическая
6	90	Октаэдрическая

Согласно теории ОВЭП, неподеленные пары электронов отталкивают другие пары сильнее, чем связывающие пары электронов. Сила отталкивания между электронными парами уменьшается в такой последовательности:

сильное отталкивание	неподеленная пара – неподеленная пара
↓	неподеленная пара – связывающая пара
слабое отталкивание	связывающая пара – связывающая пара

Структуру молекул аммиака и воды можно рассматривать как тетраэдрическую, если учитывать наряду с пространственным расположением связей еще и направление имеющихся в них неподеленных пар электронов. Однако ни та, ни другая не имеют идеальной тетраэдрической структуры, потому что неподеленные пары занимают в пространстве больший объем, чем связывающие электронные пары. В результате валентный угол, который в идеальной тетраэдрической структуре равен  $109,5^\circ$ , уменьшается в молекуле аммиака до  $106,7^\circ$ , а в молекуле воды – до  $104,5^\circ$ .

### Сравнение МВС и ММО.

Методы ВС и МО имеют некоторые общие положения и выводы:

1. Они дают одинаковое распределение электронной плотности в соединениях, которое можно объяснить по обоим методам.
2. Условием образования химической связи является перекрывание АО, причем прочность связи растет с увеличением электронной плотности между ядрами.
3. В зависимости от типа АО образуются  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -связи.

*Методы ВС и МО не исключают, а взаимно дополняют друг друга.*

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Как образуется ковалентная связь в молекуле  $H_2$ ?
2. В чем отличие  $\sigma$  и  $\pi$ -связей? Изобразите схему перекрывания орбиталей в молекуле азота.
3. От чего зависит пространственное строение молекул по методу ВС?
4. Пользуясь электроотрицательностью элементов, расположите молекулы в порядке возрастания полярности связи: а)  $HCl$ ,  $HI$ ,  $HBr$ ,  $HF$ ; б)  $H_2S$ ,  $H_2Te$ ,  $H_2O$ ,  $H_2Se$ .
5. Что называется донорно-акцепторной связью? Укажите какие из ниже перечисленных молекул и ионов являются донорами, а какие – акцепторами электронных пар:  $BF_3$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $H^+$ ,  $Co^{3+}$ ,  $NH_3$ ,  $F^-$ .
6. Нарисуйте энергетическую диаграмму распределения электронов по молекулярным орбиталям в следующих молекулах и молекулярных ионах:  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $He_2^+$ ,  $He_2$ .
7. Пользуясь методом молекулярных орбиталей, укажите в каком случае возникает более прочная связь: а) в  $NO$  или  $NO^+$ , б)  $CO$  или  $CO^+$ .

#### 4.5. Межмолекулярное взаимодействие

Наряду с ковалентной связью наблюдаются взаимодействия между молекулами, характеризующиеся значительно меньшими величинами энергии связи. Совсем слабыми силами с очень незначительным энергетическим эффектом характеризуется ван-дер-ваальсово или межмолекулярное взаимодействие. Ван-дер-ваальсово притяжение имеет электрическую природу и рассматривается как результат действия трех эффектов – ориентационного, индукционного и дисперсионного:

$$E = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп.}}$$

*Ориентационный эффект* возникает только в полярных веществах, молекулы которых представляют собой диполи. При этом молекулы вещества поворачиваются друг к другу разноименными полюсами и в результате такого диполь-дипольного взаимодействия определенным образом ориентируются в пространстве (рис. 8, а). Величина ориентационного эффекта тем больше, чем выше электрический момент диполя молекул и чем меньше расстояние между ними. С ростом температуры эффект уменьшается, так как усиливающееся тепловое движение нарушает взаимную ориентацию диполей.

*Индукционный эффект* наблюдается между полярными и легко поляризуемыми неполярными молекулами. Под действием электрического поля, возникающего при приближении диполя, неполярная молекула поляризуется и сама становится диполем (индуцированный диполь), в результате чего возникают силы электростатического притяжения между разноименными полюсами постоянного и индуцированного диполей (рис. 8, б).

*Дисперсионный эффект* возможен между неполярными молекулами, так как в них в течение короткого времени наблюдается неравномерное распределение электронной плотности, т.е. образуются мгновенные микродиполи (рис. 8, в). При сближении молекул движение микродиполей перестает быть независимым; они взаимно ориентируются, чаще обращаются друг к другу противоположно заряженными полюсами, взаимодействуют, происходит притяжение молекул.

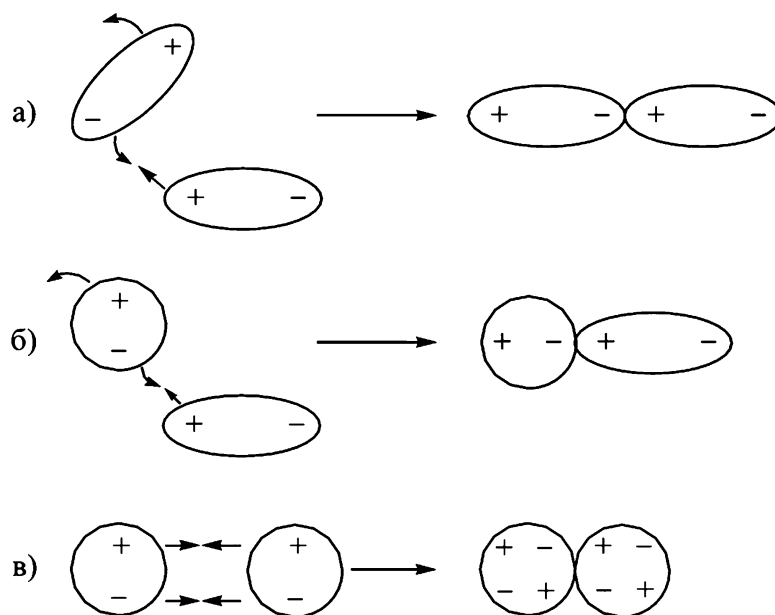


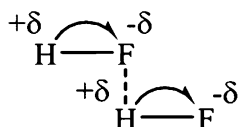
Рис. 8. Схематическое изображение ориентационного (а), индукционного (б) и дисперсионного (в) взаимодействия между молекулами



#### 4.6. Водородные связи

Если атом водорода связывается с атомом азота, кислорода или фтора, то возникает особенно сильный диполь. Это происходит по двум причинам. Во-первых, азот, кислород и фтор являются сильно электроотрицательными элементами и будут сильно смещать на себя электронную плотность совместных с водородом связей. Во-вторых, атомы азота, кислорода и фтора имеют неподеленные пары электронов, которые притягиваются положительным атомом водорода. Эти силы притяжения между положительными атомами водорода и отрицательно заряженными атомами другой молекулы называются водородными связями.

Образование водородной связи между полярными молекулами HF можно показать следующим образом:



Пунктиром обозначена водородная связь, сплошной линией – ковалентная связь. Энергия ковалентной связи изменяется в диапазоне 200-400 кДж/моль, тогда как энергия водородной связи на порядок ниже.

В кристалле льда молекулы воды расположены тетраэдрически (рис. 9).

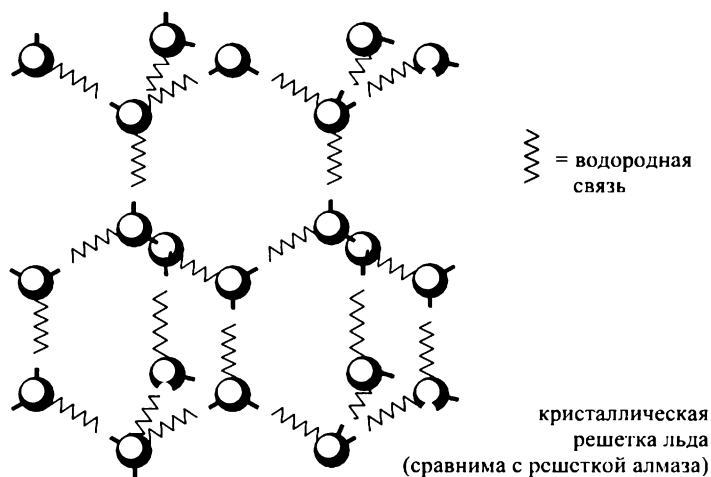
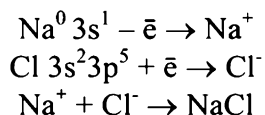


Рис. 9. Структура льда с водородными связями

#### 4.7. Ионная химическая связь

В 1916 г. немецким ученым В. Косселем была высказана идея о том, что атомы при взаимодействии либо отдают (с  $I_{\min}$ ), либо приобретают электроны (с  $E_{\text{ср. max.}}$ ), превращаясь при этом соответственно в катионы или анионы, имеющие устойчивые электронные конфигурации. Химическая связь осуществляется за счет электростатического притяжения образовавшихся разноименных ионов по схеме:

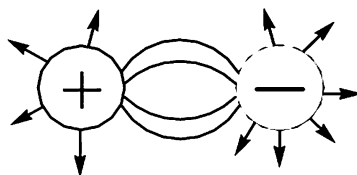


Согласно теории ионной связи, в решетке ионного кристалла (например, NaCl) происходит не только притяжение между разноименными, но и отталкивание одноименных ионов. В этих условиях устойчивость подобных кристаллов объясняется тем, что расстояния между разноименными ионами меньше, чем между одноименными. Поэтому кулоновские силы притяжения преобладают над силами отталкивания, что и обеспечивает ионную связь.

Так как энергия ионизации больше энергии сродства к электрону, то полного перехода электронов не происходит даже в случае пары атомов с большой разностью электроотрицательности. Поэтому истинной ионной связи не существует. И в молекулах, и кристаллах ионная связь должна рассматриваться как предельный случай ковалентной связи.

**Свойства ионной связи.**

- 1) ненасыщенность – поскольку заряженные частицы имеют силовые поля, направленные во все пространство, при образовании ионной связи происходит замыкание силовых полей наиболее близко расположенных друг к другу ионов;
- 2) ненаправленность – замыкание силовых полей зарядов может происходить в любой точке пространства, где встречаются противоположно заряженные частицы;
- 3) предел полярности – поскольку образование ионной связи происходит между ионами.



#### 4.8. Металлическая связь

Атомы элементов металлов характеризуются важной особенностью: у них валентных электронов намного меньше, чем свободных орбиталей. Поэтому электроны могут переходить с одной орбитали на другую. Например, на один электрон внешнего уровня атома натрия ( $\text{Na: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ) приходится восемь свободных энергетически близких орбиталей (три  $3p$ - и пять  $3d$ -орбиталей). Все орбитали и единственный электрон внешнего слоя представляются атомами натрия на образование химической связи. Это и дает электронам в металле свободно перемещаться, переходя с одной орбитали на другую. Такие подвижные электроны, как бы принадлежащие всем атомам одновременно, называются **обобществленными**, или **электронным газом**. Таким образом, простейшая модель строения металла выглядит так: в узлах кристаллической решетки находятся положительные ионы металла, которые прочно связаны электронным газом. Валентные электроны одновременно находятся на всех доступных орбиталях соседних атомов, осуществляя между ними связь. Такая нелокализованная связь называется **металлической**. Эта связь является достаточно прочной, т.к. большинство металлов имеет высокую температуру плавления. Указанная модель объясняет также свойства металлам ковкость (способность расплющиваться в тонкие листы) и пластичность (способность вытягиваться в проволоку). Эти свойства обусловлены тем, что подвижный электронный газ позволяет плоскостям, состоящим из положительных ионов, скользить одна по другой.

Более строгую интерпретацию металлической связи позволяет дать метод молекулярных орбиталей. Согласно этому методу при образовании химической связи образуются молекулярные орбитали, охватывающие всю молекулу, причем происходит расщепление энергетических состояний на связывающие МО с низкой энергией и разрыхляющие МО с более высокой энергией. При взаимодействии большого числа электронов атомов образуется, соответственно, и большее число МО и уменьшается разность энергий между ними (рис. 10). При образовании кристалла в химическую связь вступает огромное число частиц  $N$  и, соответственно, образуется огромное число МО (сравнимое с числом Авогадро  $6,02 \cdot 10^{23}$ ), охватывающих весь кристалл. Молекулярные орбитали, образованные атомными орбиталями одного подуровня, находятся настолько близко, что практически сливаются, образуя определенную энергетическую зону.



Рис. 10. Изменение энергии МО при увеличении числа взаимодействующих атомов

Заполнение электронами МО, составляющих энергетическую зону, происходит в порядке последовательного возрастания энергии. При этом, в соответствии с принципом Паули, на каждой МО может размещаться по два электрона. Соответственно, в s-зоне может быть не более  $2N$  электронов, в p-зоне – не более  $6N$  электронов, а в d-зоне – не более  $10N$  электронов.

Зона, полностью заполненная электронами, называется **валентной**. Зона, свободная от электронов и находящаяся по энергии выше валентной зоны, называется **зоной проводимости**. Валентная зона и зона проводимости могут либо перекрываться, либо не перекрываться друг другом. Если эти зоны не перекрываются друг с другом, то между ними существует запрещенная зона с шириной  $\Delta E$ .

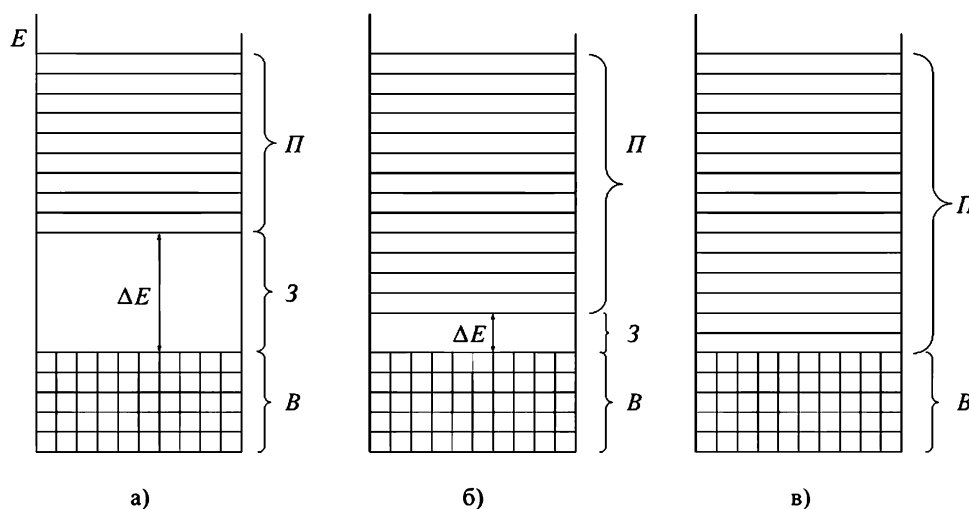


Рис. 11. Относительные размеры энергетических зон электронов: валентной (B), запрещенной (З) и проводимости (П) – для кристаллов диэлектриков (а), полупроводников (б) и металлов (в)

В металлических кристаллах запрещенная зона отсутствует из-за перекрывания **валентной зоны** и **зоны проводимости** (рис. 11), так как металлические кристаллы образованы элементами, у которых число валентных электронов относительно невелико и всегда недостаточно для заполнения всех валентных электронов.

В атомах неметаллов число валентных электронов велико и валентная зона кристалла практически заполнена электронами. Зона проводимости в кристаллах, содержащих атомы или ионы неметаллов, образуется за счет орбиталей, имеющих намного большую энергию по сравнению с валентными орбиталями, т.е. принадлежащих к следующему электронному уровню. В таких кристаллах между валентной зоной и зоной проводимости находится запрещенная зона (рис.11). Электроны не могут перемещаться вдоль кристалла, даже если к

нему приложить высокое напряжение – такие вещества называются **диэлектриками** (изоляторами). Наиболее распространенными диэлектриками являются полимерные материалы органической и неорганической природы: оксиды, соли, стекло, полиэтилен, резина и др.

Промежуточное положение между проводниками электрического тока и диэлектриками занимают полупроводники (кремний, германий, селен, теллур), а также некоторые соединения, например, GaAs, ZnTe. Особенность полупроводников состоит в том, что у них сравнительно небольшая ширина запрещенной зоны (рис.11). Поэтому даже при незначительном нагревании электроны переходят в зону проводимости и вещество проводит электрический ток. В некоторых случаях переход электронов в зону проводимости происходит при освещении – возникает **фотопроводимость**.

Краткая характеристика химических связей представлена в табл. 4.

Таблица 4

**Классификация химических связей**

Характеристика	Пространственная направленность	Частицы, соединяемые данной связью
<b>Ковалентная связь</b>		
Электронная пара является общей для двух атомов (в случае, когда общими являются 2 пары электронов, образуется двойная связь, 3 пары – тройная связь)	Есть	Атомы неметаллов. Может образоваться связь между одинаковыми атомами (простые вещества) и между разными атомами (химические соединения, многоатомные ионы)
<b>Координационная связь</b>		
Координирующий атом предоставляет неподеленные пары электронов другим атомам или ионам, связь носит частично ковалентный характер	Есть	Ионы металлов (или атомы); ионы элементов с высокой электроотрицательностью либо молекулы и многоатомные ионы, содержащие такие атомы
<b>Металлическая связь</b>		
Катионы металлов располагаются в регулярном порядке в поле внешних электронов, образующих газ электронов проводимости	Нет	Атомы металлов. Атомы могут быть одинаковыми (чистые металлы) или разными (сплавы, интерметаллические соединения)
<b>Ионная связь</b>		
Между положительно и отрицательно заряженными ионами (различное молярное соотношение; одноатомные ионы; многоатомные ионы) действуют электростатические силы	Нет	Одноатомные катионы металлов или многоатомные катионы, содержащие неметаллы, с одной стороны, и одноатомные анионы неметаллов или различные многоатомные анионы – с другой
<b>Межмолекулярные силы</b>		
Возникают между молекулами и действуют на сравнительно большом расстоянии. Сюда относятся электростатические силы; взаимодействия, вызванные индуктивными эффектами; дисперсионные силы; резонансные силы; силы переноса и т.п.	В некоторой степени	Электрически нейтральные молекулы (электростатические силы, связывающие сильно электроотрицательные атомы O, N, F, Cl, Br, входящие в состав молекул посредством атомов водорода с другими такими же электроотрицательными атомами, называют водородной связью)

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Назовите основные параметры, определяющие свойства ковалентной связи. От чего зависит прочность ковалентной связи?
2. Чем определяется численное значение валентности по методу ВС?
3. Пользуясь представлениями об отталкивании валентных электронных пар, изобразите и объясните пространственное строение
  - а)  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ;
  - б)  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ;
  - в)  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{XeF}_2$ .
4. Нарисуйте энергетическую диаграмму уровней молекулярных орбиталей двухатомных молекул элементов 2-го периода. Как по методу МО определяют общий порядок связи, порядок  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей?
5. Какие из перечисленных молекул обладают постоянным дипольным моментом:  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ?
6. В каком из перечисленных веществ силы межмолекулярного взаимодействия имеют в основном ван-дер-ваальсову природу:  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ?

## Глава 5. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Химическая термодинамика изучает превращения энергии при химических реакциях и способность химических систем выполнять полезную работу. Химическая термодинамика может использоваться, например,

для предсказания того, возможно ли в принципе протекание химической реакции в результате смешивания двух различных веществ;

для вычисления количества энергии, которое теоретически необходимо для проведения реакции либо, наоборот, должно выделяться при ее самопроизвольном протекании;

для предсказания того, до какой степени продвинется реакция, прежде чем она достигнет состояния равновесия.

### 5.1. Основные понятия термодинамики

Превращение одних видов энергии и работы в другие изучает наука *термодинамика*.

В химической термодинамике широко используют понятие системы. Совокупность веществ, находящихся во взаимодействии и мысленно выделенных из окружающей среды, называется *системой*.

Различают следующие термодинамические системы: *изолированная* – система не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом ( $\Delta E = 0$ ,  $\Delta m = 0$ ); *закрытая* – обменивается с окружающей средой энергией, но не веществом ( $\Delta E \neq 0$ ,  $\Delta m = 0$ ); *открытая* – обменивается с окружающей средой и энергией, и веществом ( $\Delta E \neq 0$ ,  $\Delta m \neq 0$ ).

Состояние системы характеризуется рядом свойств. Некоторые из них ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $m$ ) можно измерить. Эти свойства называются *параметрами состояния*.

Свойства системы, которые невозможно измерить, кроме энтропии  $S$ , – внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энергия Гиббса  $G$ , энергия Гельмгольца  $F$ , но важно знать их изменение в процессе ( $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$ ), называют **функциями состояния**.

Энтропия тоже функция состояния, хотя ее абсолютное значение можно определить.

В зависимости от условий, при которых протекает процесс, различают: изобарно-изотермический ( $P$ ,  $T = \text{const}$ ), изохорно-изотермический ( $V$ ,  $T = \text{const}$ ).

### 5.2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия

Форма энергии, скрытая в веществах и частично освобождающаяся при химических, а также при некоторых физических процессах (например, при конденсации пара в жидкость или при кристаллизации жидкости), называется внутренней энергией вещества.

*Внутренняя энергия*  $U$  вещества (или системы) – это кинетическая и потенциальная энергия частиц, за вычетом потенциальной и кинетической энергии системы как целого. *Кинетическая энергия* – это сумма кинетических энергий поступательного, колебательного и вращательного движения частиц; *потенциальная энергия* обусловлена силами притяжения и отталкивания (ядерными, электромагнитными, гравитационными), действующими между частицами. Внутренняя энергия системы зависит от природы вещества, ее компонентов, массы и параметров состояния системы.

Абсолютное значение внутренней энергии нельзя определить.

Изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  при том или ином процессе можно определить. Пусть к системе подводится теплота, в результате чего она переходит из начального состояния 1 в конечное состояние 2, совершая при этом работу  $A$ , т.е. подведенная теплота израсходована на изменение внутренней энергии системы и работу против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A,$$



где  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии,  $Q$  – количество теплоты,  $A$  – работа против внешних сил.

Это уравнение выражает **закон сохранения энергии (Первый закон термодинамики)**, согласно которому изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  не зависит от способа проведения процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы, т.е. является функцией состояния.

В термодинамике сумму внутренней энергии системы и произведение объема вещества на внешнее давление называют *энтальпией* и обозначают буквой  $H$ :

$$U + PV = H,$$

где  $U$  – внутренняя энергия системы;  $PV$  – работа против внешних сил.

При изобарном процессе поглощаемая системой теплота идет на увеличение ее энтальпии:

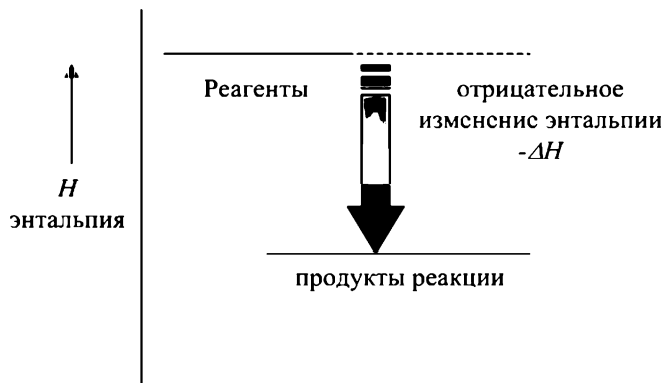
$$-Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

При постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ),  $\Delta V = 0$  и  $P\Delta V = 0$ , т.е. работа против внешних сил не производится. Поглощаемая системой теплота в изохорном процессе идет на увеличение внутренней энергии, т.е.

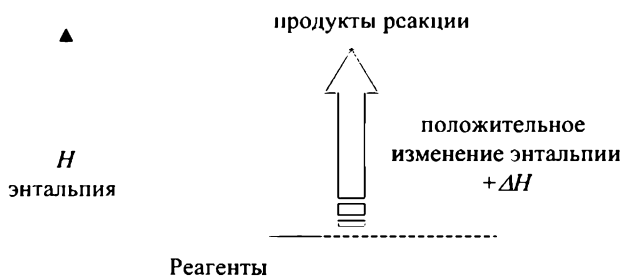
$$-Q_v = \Delta U.$$

#### **Экзотермические и эндотермические реакции.**

В экзотермических реакциях система отдает теплоту в окружающую среду, нагревая ее, поэтому изменение энтальпии в экзотермических реакциях является отрицательной величиной ( $\Delta H < 0$ ).



В эндотермических реакциях система получает теплоту из окружающей среды, охлаждая ее, в этом случае изменение энтальпии является положительной величиной ( $\Delta H > 0$ ).

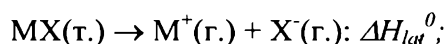


### **Изменение стандартной энтальпии.**

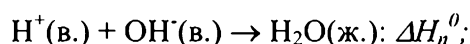
Для того чтобы можно было сравнить различные изменения энтальпии, остальные параметры системы должны оставаться постоянными, а все изменения стандартной энтальпии определяют для **1 моля вещества в стандартных условиях: при температуре 298 К и давлении 1 атм. (101,3 кПа).**

Важнейшие виды оценки изменения стандартной энтальпии приведены ниже

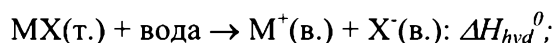
- **энтальпия образования** определяется как изменение энтальпии в случае, когда один моль вещества образуется из составляющих его элементов в стандартных условиях. Энтальпия образования обозначается символом  $\Delta_f H^\circ$ ;
- **энтальпия атомизации** определяется как изменение энтальпии в случае, когда в стандартных условиях образуется один моль атомов. Энтальпия атомизации обозначается символом  $\Delta H_{at}^\circ$ ;
- **энтальпия сгорания** определяется как изменение энтальпии в случае, когда один моль вещества сгорает при доступе кислорода. Энтальпия сгорания обозначается символом  $\Delta H_c^\circ$ ;
- **энтальпия решетки** определяется как изменение энтальпии в случае, когда один моль кристаллического вещества разделяется на составляющие его частицы с неограниченными расстояниями между ними:



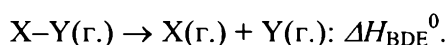
- **энтальпия нейтрализации** определяется как изменение энтальпии в случае, когда в результате реакции между кислотой и основанием в стандартных условиях образуется один моль воды:



- **энтальпия гидратации, или энтальпия раствора**, определяется как изменение энтальпии в случае, когда один моль вещества растворяется в воде до неопределенной концентрации:



- **энтальпия связи, или энтальпия диссоциации**, определяется как изменение энтальпии в случае, когда в газовой фазе разрывается один моль связей:



### **5.3. Термохимические расчеты. Закон Гесса**

В 1841 г. российский ученый Г.И. Гесс открыл закон, получивший его имя.

*Тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания ( $A \rightarrow B$  или  $A \rightarrow C \rightarrow B$ ), а определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции.*

Значение закона Гесса для химии заключается в том, что с его помощью удастся рассчитывать тепловые эффекты реакций в тех случаях, когда экспериментально их определить невозможно.

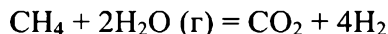
#### **Следствие из закона Гесса:**

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и сумм энтальпий образования исходных веществ этой реакции с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\Delta_f H_{х.р.}^\circ = \sum \Delta_f H_{\text{прод. р-ции}}^\circ - \sum \Delta_f H_{\text{исх. в-в}}^\circ.$$

Это уравнение представляет собой наиболее употребительную математическую формулировку закона Гесса.

Например, стандартный тепловой эффект реакции получения водорода из природного газа:



определяется по уравнению:

$$\Delta_f H^0 = (4\Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 + 4\Delta_f H_{\text{H}_2}^0) - (2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \Delta_f H_{\text{CH}_4}^0).$$

Таким образом, располагая табличными данными и пользуясь следствием закона Гесса, можно рассчитать изменение энтальпии любой реакции при 298 К.

#### 5.4. Энтропия химической реакции. Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики утверждает, что, хотя между системой и ее окружением возможна передача энергии, энергия никогда не создается и не исчезает. Таким образом, этот закон накладывает на химические и физические превращения требование сохранения энергии. По одному лишь изменению энергии или энтальпии еще нельзя предсказать, будет ли самопроизвольно осуществляться реакция или нет. Необходимо ввести еще одну термодинамическую функцию состояния, называемую *энтропией*. Энтропию принято обозначать буквой *S*.

Энтропию можно охарактеризовать как меру хаотичности, беспорядка или неупорядоченности в системе. Например, частицы газов в гораздо большей мере не упорядочены, чем частицы твердого вещества; следовательно, энтропия газов, как правило, больше, чем энтропия твердых веществ.

Состояние системы можно характеризовать микросостояниями составляющих ее частиц, т.е. их мгновенными координатами и скоростями различных видов движения в различных направлениях. Число микросостояний системы называется термодинамической вероятностью системы *W*. Так как число частиц в системе огромно (например, в 1 моль имеется  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц), то термодинамическая вероятность системы выражается огромными числами. Поэтому пользуются логарифмом термодинамической вероятности  $\ln W$ . Величина, равная  $R \ln W = S$ , называется *энтропией системы, отнесенной к одному молю вещества*. Как и молярная постоянная *R*, энтропия имеет единицу измерения Дж/(моль·К). Энтропия вещества в стандартном состоянии называется стандартной энтропией  $S^0$ . В справочниках обычно приводится стандартная энтропия  $S^0$  при 298,15 К.

Критерий самопроизвольного протекания процесса в изолированных системах дает **второй закон термодинамики**: в изолированных системах самопроизвольно протекают процессы, сопровождающиеся ростом энтропии ( $\Delta S = S_2 - S_1$ ),

$$\Delta S > 0.$$

В любой изолированной системе с течением времени происходит постоянное возрастание степени беспорядка, т.е. энтропии.

Термодинамические соображения позволяют показать, что изменение энтропии равно отношению энергии, переданной в форме теплоты *Q*, к абсолютной температуре *T*, при которой происходит эта передача энергии, т.е.  $\Delta S = Q/T$ .

Это изменение энтропии может быть отнесено либо к системе, либо к ее окружению. Однако имеется одно условие. Тепловая энергия *Q* должна передаваться обратимым путем. В термодинамике *обратимым процессом* называется такой процесс, который проводится бесконечно медленно, так, чтобы он все время находился практически в состоянии равновесия.

В равновесном процессе  $\Delta S = 0$  ( $\Delta S = Q/T$ ). При  $\Delta S < 0$  ( $\Delta S < Q/T$ ) процесс самопроизвольно не протекает.

### 5.5. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и направленность химических реакций

Энергия Гиббса – критерий самопроизвольного протекания химических реакций. Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов – стремление к объединению, порядку и стремление к разъединению, беспорядку, взятых по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая энергией Гиббса процесса, или изобарно-изотермическим потенциалом ( $\Delta G$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S.$$

Энергия Гиббса служит мерой принципиальной осуществимости самопроизвольного протекания химической реакции при изобарно-изотермических процессах. При этом условия возможных процессов могут изменяться в следующих пределах:

при  $\Delta G < 0$  реакция возможна;  $\Delta G > 0$  – реакция невозможна;  $\Delta G = 0$  – система находится в равновесии.

Возможность самопроизвольной реакции в изолированной системе определяется сочетанием знаков энергетического (энтальпийного) и энтропийного факторов:

Знак $\Delta H$	Знак $\Delta S$	Возможность самопроизвольной реакции
+	–	Нет
–	+	Да
–	–	Зависит от соотношения $\Delta H$ и $T\Delta S$
+	+	Зависит от соотношения $\Delta H$ и $T\Delta S$

Эндотермическая реакция, при которой возрастает энтропия, становится легко осуществимой, при этом температура определяется из уравнения:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 0,$$

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}.$$

Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моль вещества В из простых веществ, устойчивых при 298 К, называется энергией Гиббса образования вещества В,  $\Delta_f G_B$ .

$\Delta_f G^0$  образования наиболее устойчивых модификаций простого вещества принимают равной нулю.

Энергию Гиббса химической реакции  $\Delta G_{x.p.}$  можно рассчитать также по закону Гесса: как сумму энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергии Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G_{x.p.} = \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{исх. в-в}}.$$

Термодинамические функции: энтропия  $\Delta_f S^0$ , энергия Гиббса образования ( $\Delta_f G^0$ ) веществ, изменяются по периодам и группам, подчиняясь сложным периодическим закономерностям.

График, подобный представленному на рис. 12, дает общую картину изменения энтропии по всей совокупности веществ–аналогов.

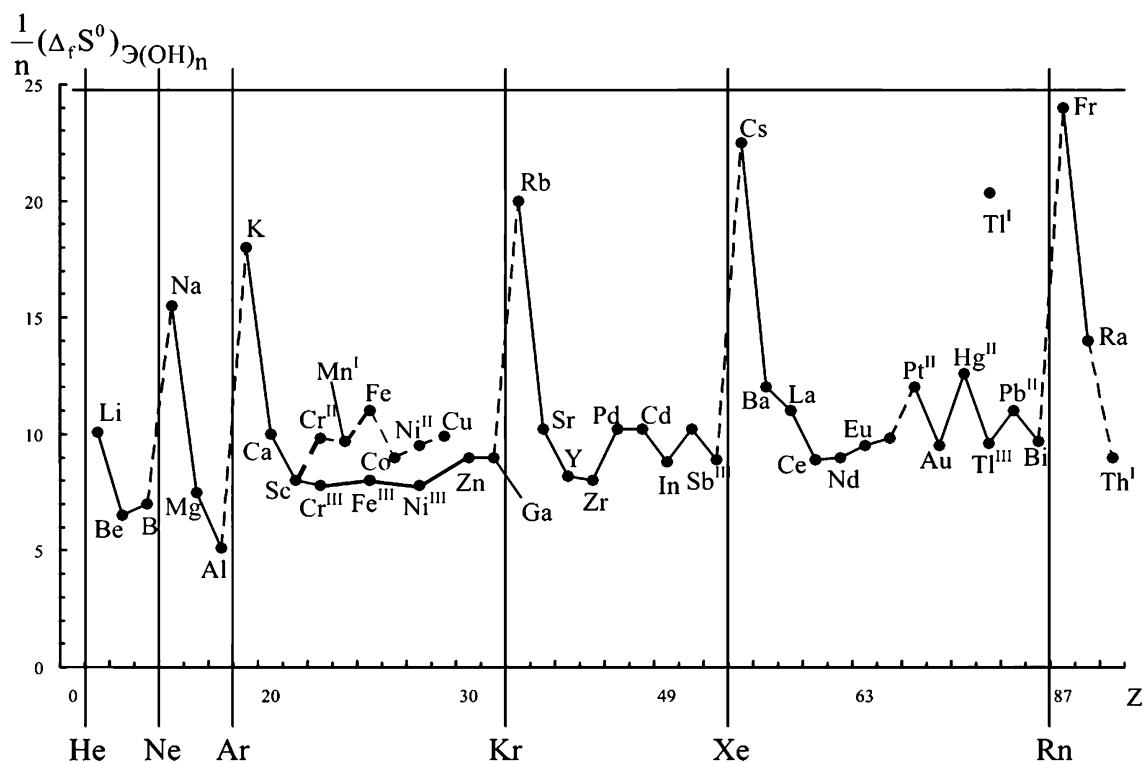


Рис. 12. Зависимость  $\Delta_f S^0$  (э.с.) гидроксидов от порядкового номера элемента

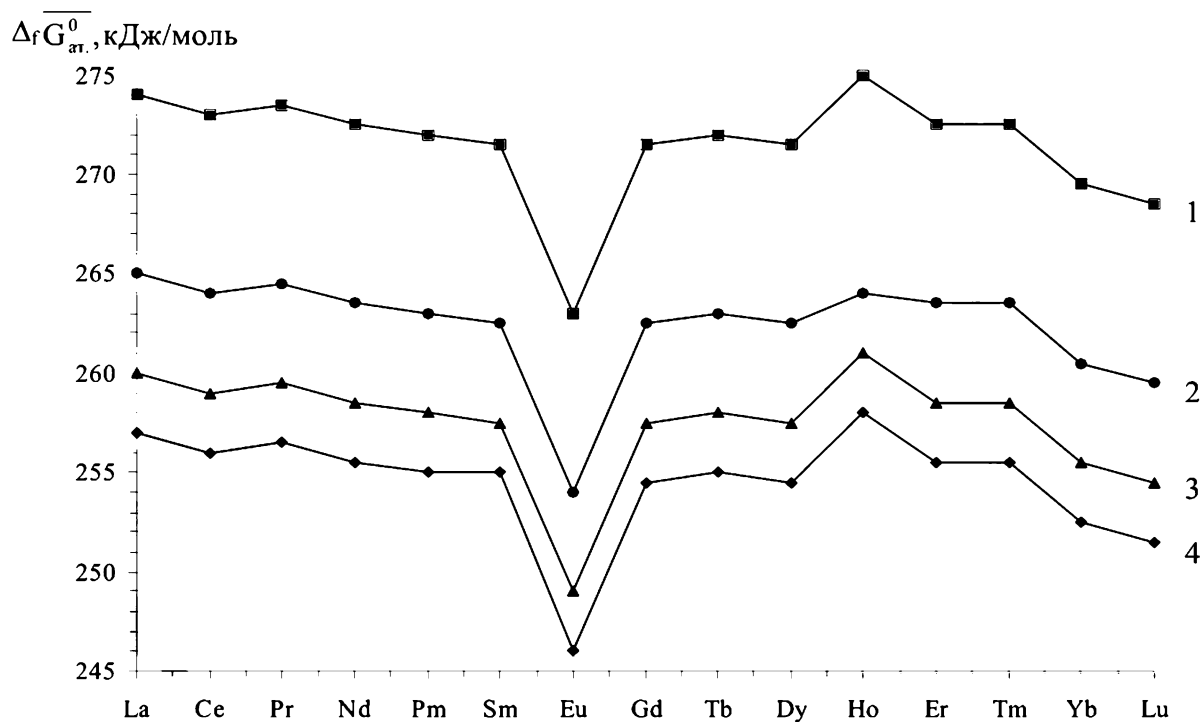


Рис. 13. Зависимость средней атомной энергии Гиббса от электронной конфигурации редкоземельных элементов: 1 – дифосфатов; 2 – трифосфатов; 3 – тетрафосфатов; 4 – пентафосфатов

Изменение значений средней атомной энергии Гиббса ( $\Delta_f \overline{G}_{at}^0$ , кДж/моль), которое определяется, как отношение энергии Гиббса образования вещества к числу атомов в молекуле ( $\Delta_f G^0 / n$ ) по ряду конденсированных фосфатов редкоземельных элементов, проходит через минимум при европии (рис.13), согласно внутренней периодичности свойств по периоду.

#### Контрольные вопросы и упражнения

1. Что называется системой? Какие параметры характеризуют состояние системы?
2. Что называют стандартными энтальпиями сгорания и образования соединений?
3. Как изменяется величина стандартной энтропии для следующих соединений: а)  $F_2$  (г);  $Cl_2$  (г);  $Br_2$  (г);  $I_2$  (г); б)  $O_2$  (г);  $O_3$  (г); в)  $CCl_4$  (ж);  $SiCl_4$  (ж);  $PbCl_4$  (ж); г) Be, Mg, Ca, Ba (твердые вещества)?
4. Сколько тепла выделится при растворении 31 г  $Na_2O$  в воде, если реакция выражается уравнением:  $Na_2O(к) + H_2O(ж) = 2NaOH(к)$ ,  $\Delta H = 853,54$  кДж/моль?
5. Вычислите изменение изобарно-изотермического потенциала для реакций: 1)  $CaO(т) + CO_2(г) = CaCO_3(т)$ ; 2)  $SO_2(г) + 1/2O_2(г) = SO_3(г)$  в стандартных условиях по справочным данным.
6. Что является более сильным окислителем – хлор или кислород – в смеси, состоящей из газообразных  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2O$  при стандартных условиях?



## Глава 6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

*Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорость химических реакций, механизмы их протекания и факторы, влияющие на скорость.*

С термодинамических позиций невозможно анализировать развитие процесса во времени, поскольку время не учитывается при термодинамическом описании. Поэтому вторым этапом в изучении закономерностей протекания химических процессов является рассмотрение их развития во времени, что представляет собой основную задачу химической кинетики.

### 6.1. Скорость химической реакции и факторы, влияющие на нее

**Скорость химической реакции** равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства. В зависимости от типа химической реакции (гомогенная, или гетерогенная) меняется характер реакционного пространства. Гомогенной реакцией называется реакция, протекающая в однородной среде (в одной фазе). Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз, например, твердой и жидкой, твердой и газообразной.

На скорость реакции влияют многие факторы: концентрация реагентов, температура, катализаторы, внешние воздействия, например излучения, пластическая деформация.

**Изменение концентрации.** С увеличением концентрации реагирующих веществ скорость реакции возрастает. К. Гульдбергом и П. Вааге в 1867 году был открыт основной закон химической кинетики – закон действующих масс: *при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Концентрации реагирующих веществ возводятся в степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

Например, для реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  закон действующих масс выражается соотношениями:

$$v = k[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2].$$

В общем виде для реакций типа  $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$ :

$$v = k[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b,$$

где  $[\text{A}]$  и  $[\text{B}]$  – молярные концентрации веществ А и В; коэффициент пропорциональности  $k$  называется константой скорости.

Физический смысл константы скорости: если принять  $[\text{A}] = [\text{B}] = 1$  моль/л, тогда  $v = k$ . Константа скорости – это скорость реакции при концентрации реагирующих веществ, равных единице. Константа скорости не зависит от концентрации реагирующих веществ.

**Зависимость скорости реакции от температуры.** С возрастанием температуры скорость химической реакции растет. Согласно правилу Вант-Гоффа: *при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость реакции возрастает в 2-4 раза.*

Число, показывающее во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на  $10^\circ$ , называется температурным коэффициентом и обозначается  $\gamma$ .

Обозначим скорость реакции при  $t_1$  через  $v_{t_1}$ , а при  $t_2$  – через  $v_{t_2}$ , тогда:

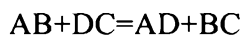
$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}.$$

Температурный коэффициент реакции есть отношение константы скорости при температуре  $t + 10^\circ$  к константе скорости при температуре  $t$ :

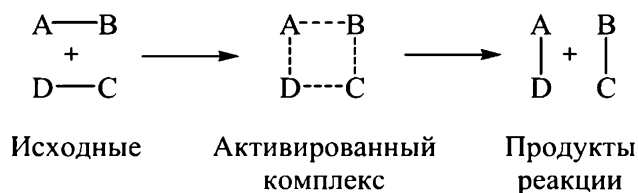
$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 \div 4.$$

**Энергия активации.** Скорость химической реакции в значительной мере зависит от энергии активации. Далеко не каждое соударение приводит к химическому взаимодействию. Для осуществления взаимодействия молекулы должны обладать определенным запасом энергии. Энергия  $E_a$ , представляющая собой минимальную энергию, достаточную для осуществления акта химического взаимодействия, называется *энергией активации*.

В ходе химической реакции разрушаются одни и возникают другие молекулы и соединения, происходит изменение химических связей, т.е. перераспределение электронной плотности. Если бы старые химические связи в ходе реакции сразу полностью разрушались, то на это потребовалось бы большое количество энергии и реакция протекала бы крайне медленно. В ходе реакции система проходит через переходное состояние, через образование так называемого активированного комплекса. Например, ход реакции



можно представить схемой

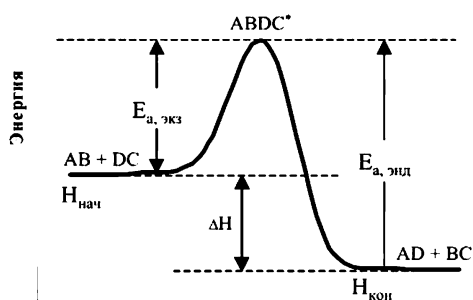


В активированном комплексе старые связи еще не разорвались, но уже ослаблены, новые связи наметились, но еще не образовались. Время существования его невелико (порядка  $10^{-14} - 10^{-11}$  с). При распаде комплекса образуются либо продукты реакции, либо исходные вещества. Для образования переходного комплекса необходима энергия. Система в переходном состоянии имеет более высокую энергию, чем в исходном ( $H_{\text{нач}}$ ) и конечном ( $H_{\text{кон}}$ ) состояниях. Ход реакций можно проиллюстрировать энергетической диаграммой (рис. 14) преодоления энергетического барьера. Высота этого барьера  $E_{a, \text{энд}}$  — это энергия активации.

*Энергия, необходимая для перехода вещества в состояние активированного комплекса, называется энергией активации.*

1)

Активированный комплекс



2)

При повышении температуры повышается доля молекул с энергией  $\geq E_{\text{акт.}}$ .

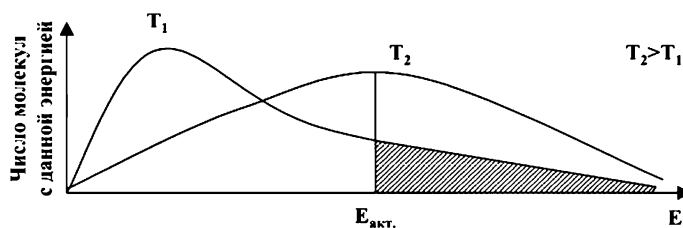


Рис. 14. 1) Энергетическая диаграмма хода реакции с образованием активированного комплекса.

2) Распределение энергий молекул Больцмана в зависимости от температуры

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры может быть представлена уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_{\text{акт}}/RT},$$
$$\ln k_0 = \ln K + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T},$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $e$  – основание натуральных логарифмов,  $E_{\text{акт}}$  – энергия активации,  $R = 8,31$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Уравнение Аррениуса позволяет рассчитать константы скорости (и скорости) реакций при различных температурах, а также энергию активации и предэкспоненциальный множитель по формуле:

$$E = \frac{T_2 T_1}{R(T_2 - T_1)} \lg \frac{K_1}{K_2}.$$

Уравнение Аррениуса позволяет проводить более точные расчеты изменения скорости реакции с увеличением температуры. Приведем уравнение Аррениуса для двух температур:

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

или

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

**Изменение площади поверхности** реагирующих веществ в гетерогенных реакциях приводит к изменению **числа столкновений** между частицами жидкой фазы (жидкости или газа) и твердой фазы. Изменяющееся число столкновений изменяет скорость химической реакции, согласно уравнению:

$$v = k \cdot C \cdot S,$$

где  $C$  – концентрация реагента,  $S$  – площадь поверхности твердой фазы,  $k$  – константа скорости.

**Порядок химической реакции.** Кинетическое уравнение реакции (или кинетический закон) – экспериментально установленная зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Общий порядок реакции – сумма показателей степени концентрации реагирующих веществ в кинетическом уравнении.

Порядок реакции – кинетическая характеристика процесса и определяется только экспериментально. Значение порядка реакции может быть любым и в том числе дробным и отрицательным.

*Скорость реакции первого порядка* характеризуется кинетическим уравнением:

$$v = kc,$$

а константа скорости реакции определяется по уравнению:

$$K = \frac{\ln(C_0/C)}{t},$$

где  $C_0$  и  $C$  – начальная и конечная концентрации вещества,  $t$  – время.

Единицей измерения константы скорости I порядка является:  $[C^{-1}]$ .

Скорость реакции второго порядка для двух реагентов В и D подчиняется кинетическому уравнению:

$$v = k c_B c_D.$$

Если  $c_D = c_B$  или если реагируют одинаковые частицы, то

$$v = k c^2.$$

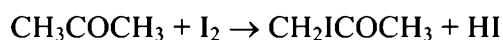
Константа скорости реакции второго порядка рассчитывается по уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right).$$

Единица измерения константы скорости второго порядка:  $[\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}]$ .

**Молекулярность реакции.** Число молекул реагента, принимающих участие в простейшей (элементарной) стадии, называется ее *молекулярностью*.

Различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные и т.д. Реакции, требующие одновременного столкновения трех и более молекул, маловероятны и встречаются очень редко. Например:



является бимолекулярной реакцией.

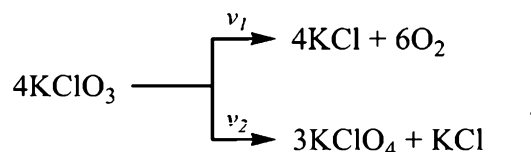
**Механизм реакций.** Химическая реакция может протекать не в одну стадию, а в совокупности индивидуальных стадий. Такая совокупность стадий реакции называется *механизмом* реакции.

Та стадия реакции, которая обладает самым низким значением скорости реакции, называется *лимитирующей стадией*.

**Параллельные, последовательные, сопряженные и цепные реакции.** Химические процессы редко могут быть описаны простым механизмом и, как правило, представляют собой сложные реакции, в которых, помимо молекул, могут участвовать ионы, свободные радикалы, активные комплексы и т.п.

Сложные реакции подразделяются на параллельные, последовательные и сопряженные.

*Параллельными* реакциями называют связанную систему реакций, имеющих одни и те же исходные вещества, но различные продукты реакции. Например, термическое разложение хлората калия может одновременно протекать в двух направлениях:

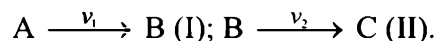


Скорости этих параллельных реакций определяются выражениями:

$$v_1 = k_1 \cdot C_{KClO_3}; \quad v_2 = k_2 \cdot C_{KClO_3}.$$

Суммарная скорость процесса равна:  $v = v_1 + v_2 = (k_1 + k_2)C_{KClO_3}$ .

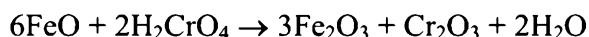
*Последовательными* реакциями называют связанную систему реакций, в которых продукты предыдущих стадий являются исходными веществами для последующих. Например:



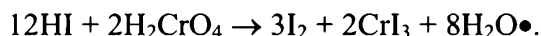
Так как вещество В одновременно участвует в двух реакциях – в одной как продукт, а в другой – как исходное вещество, то общее изменение его концентрации определяется разностью скоростей его накопления и расходования:

$$v_B = v_{1B} - v_{2B} = (k_1 - k_2)C_B.$$

Две реакции, одна из которых индуцирует протекание другой, называются *сопряженными*. Например, непосредственного взаимодействия иодоводородной кислоты с хромовой не происходит. Однако при введении в систему оксиды железа (+2) наряду с его окислением по уравнению

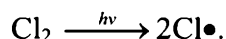


одновременно происходит окисление HI:

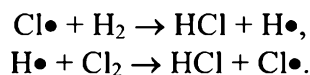


### **Цепные реакции.**

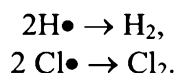
Цепная реакция – это самоподдерживающаяся химическая реакция, при которой первоначально появляющиеся продукты принимают участие в образовании новых продуктов. Например, цепная реакция взаимодействия хлора и водорода может начинаться в результате воздействия света на молекулу хлора с образованием свободных атомов хлора (стадия иницирования):



В результате взаимодействия радикалов с молекулами образуются продукты реакции и новые радикалы, т.е. реакции протекают через цепь последовательных стадий с образованием интермедиатов – радикалов (стадия роста цепи):

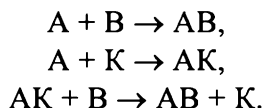


При взаимодействии радикальных частиц происходит обрыв цепного процесса (стадия обрыва):



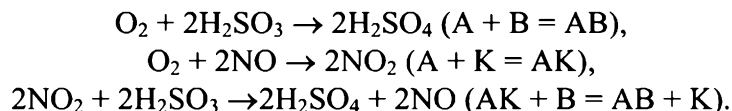
**Гомогенный катализ.** Катализаторы, которые находятся в системе в том же фазовом состоянии, что и реагенты, называются *гомогенными*. Механизм гомогенного катализа можно объяснить на основе теории промежуточных соединений. Согласно этой теории разложение последнего является лимитирующей стадией. Это приводит к уменьшению энергии активации

реакции. Например, реакция:



Как видим, в суммарное уравнение реакции катализатор K не входит, т.е. в результате реакции он не изменяется.

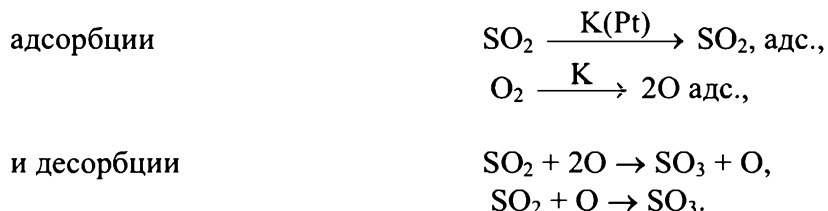
Примером может служить нитрозный способ получения серной кислоты:



**Гетерогенный катализ.** Если катализаторы и реагенты находятся в разных фазах и имеют границу раздела, то катализ называется *гетерогенным*. Гетерогенными обычно являются твердые катализаторы, на поверхности которых реагируют газообразные или жидкие вещества.

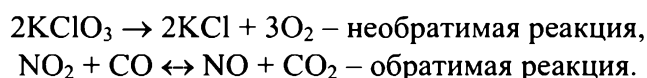
Механизм каталитических гетерогенных реакций очень сложен и зависит от природы реакции. Для объяснения гетерогенного катализа чаще всего пользуются адсорбционной теорией катализа. Согласно этой теории, при гетерогенном катализе происходит адсорбция реагирующих веществ на активных центрах поверхности катализатора. Под действием этих центров у адсорбированных молекул ослабляется связь между атомами, реагирующие молекулы деформируются, а иногда даже диссоциируют на отдельные атомы. Все каталитические гетерогенные реакции включают в себя стадии адсорбции и десорбции.

В качестве примеров гетерогенно-каталитических реакций можно указать на окисление диоксида серы в триоксид при контактном методе производства серной кислоты:



## 6.2. Химическое равновесие

Химическое равновесие может устанавливаться только в тех системах, где происходят обратимые реакции. Реакция является обратимой, если в системе одновременно со взаимодействием реагентов, приводящих к образованию продуктов (прямая реакция), происходит превращение продуктов обратно в реагенты (обратная реакция). Например:



Скорость прямой реакции:  $v_1 = k_1 \cdot C_{NO_2} \cdot C_{CO}$ .

Скорость обратной реакции:  $v_2 = k_2 \cdot C_{NO} \cdot C_{CO_2}$ .

В состоянии химического равновесия:  $v_1 = v_2$ .

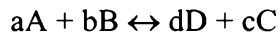
Истинным *химическим равновесием* называют такое состояние реакционной системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.



Неизменные при данных температуре и давлении концентрации компонентов системы, в которой установилось равновесие, называют *равновесными*.

Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая *константой химического равновесия*.

Например, для реакции



константа химического равновесия выражается уравнением:

$$K = \frac{[D]^d \cdot [C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b},$$

где  $K$  – константа равновесия;

$[A]$ ,  $[B]$  – равновесные концентрации реагентов;

$a$ ,  $b$  – их стехиометрические коэффициенты;

$[C]$ ,  $[D]$  – равновесные концентрации продуктов реакции;

$c$ ,  $d$  – их стехиометрические коэффициенты.

**Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.** При внешнем воздействии на систему происходит смещение химического равновесия, т.е. изменяются равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции. Если в результате внешнего воздействия увеличиваются равновесные концентрации продуктов реакции, то говорят о смещении равновесия вправо. Если вследствие внешнего воздействия увеличиваются равновесные концентрации исходных веществ, то говорят о смещении равновесия влево.

Характер смещения под влиянием внешних воздействий можно описать с помощью принципа Ле-Шателье: *если на систему, находящуюся в равновесии оказать воздействие извне, то в системе усиливаются те процессы, которые уменьшают оказанное воздействие*.

Правило Ле-Шателье можно проиллюстрировать на примере реакции получения водорода конверсией метана:



$$K = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]^4}{[CH_4] \cdot [H_2O]^2}.$$

Рассмотрим влияние изменения некоторых параметров на смещение равновесия:

- изменение концентрации веществ. Увеличение концентрации реагентов смещает равновесие в сторону их расходования. Если, например, в систему добавить метан, т.е. увеличить его концентрацию, то равновесие сместится вправо. Если в систему ввести дополнительное количество диоксида углерода, то равновесие сместится влево;
- влияние общего давления в системе. Увеличение давления равновесной системы смещает равновесие в сторону образования меньших объемов. Для рассматриваемой реакции увеличение давления должно смещать равновесие влево (слева  $\sum \nu_i = 3$ , справа  $\sum \nu_i = 5$ );
- влияние температуры. С увеличением температуры равновесие смещается в сторону эндотермических реакций, т.е. реакций, протекание которых обеспечивает поглощение теплоты.

Принцип Ле-Шателье применим к системе в истинном равновесном состоянии.

Константа равновесия реакции связана со стандартным изменением энергии Гиббса уравнением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

Например, для обратимой реакции:



$$K_p = \frac{[C]_{\text{равн}}^c \cdot [D]_{\text{равн}}^d}{[A]_{\text{равн}}^a \cdot [B]_{\text{равн}}^b},$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right),$$

$$K_p = \exp(-\Delta G^0/RT).$$

Эти уравнения дают возможность, зная  $\Delta G^0$ , вычислить константу равновесия и, наоборот, по экспериментально найденному значению константы равновесия определить  $\Delta G^0$  реакции.

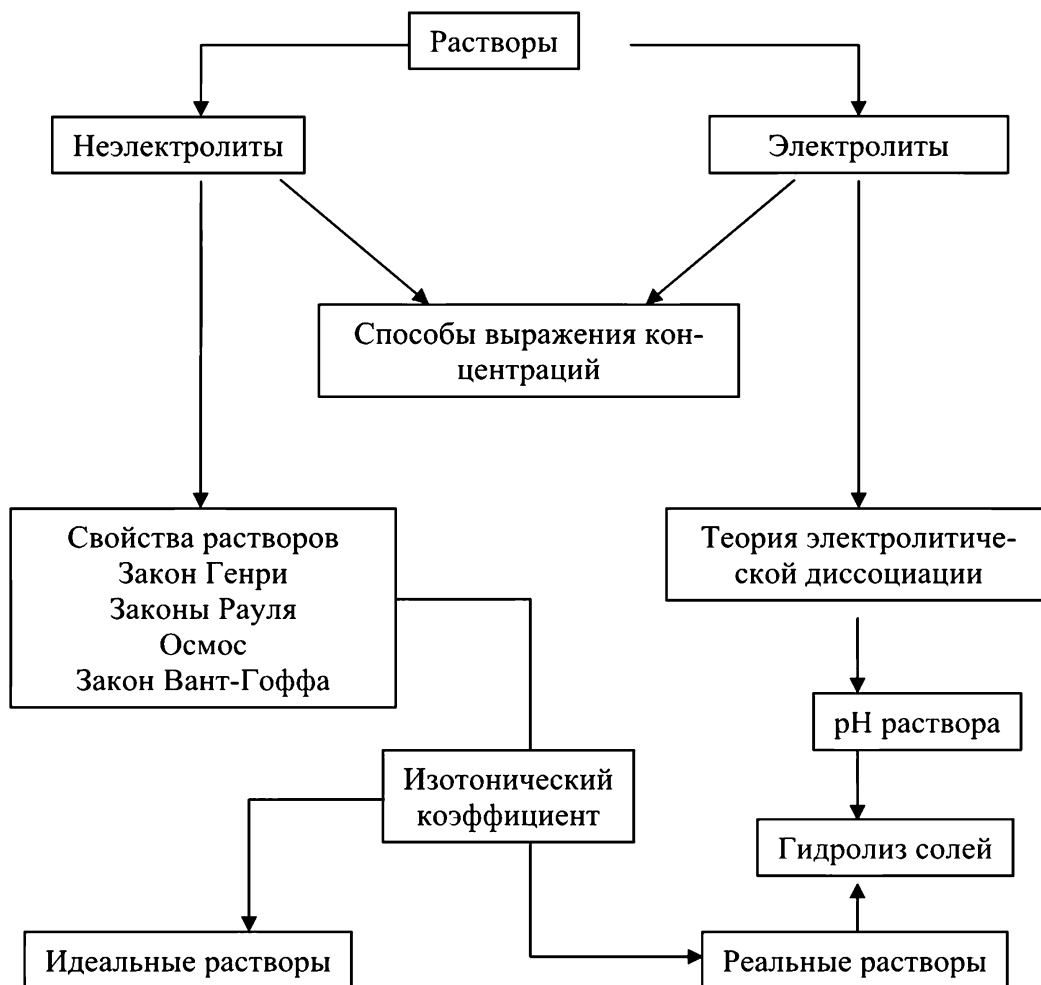
#### Контрольные вопросы и упражнения

1. Скорость химической реакции. Различие скоростей гомогенной и гетерогенной реакции.
2. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Энергия активации.
3. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 8 раз, если  $\gamma = 2$ ?
4. В реакции  $C + O_2 = CO_2$  концентрация кислорода увеличена в 4 раза. Во сколько раз возрастет скорость реакции?
5. Каким путем можно нарушить состояние равновесия в следующих реакциях и сместить их  $3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2NH_3 + 100,33 \text{ кДж/моль}$ ,  $3O_2 \leftrightarrow 2O_3 - 285,07 \text{ кДж/моль}$  влево (вправо)?
6. Константа равновесия для реакции  $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$  при  $445^\circ\text{C}$  равна 50. Сколько молей водорода надо взять на 1 моль йода, чтобы 90% последнего превратить в йодистый водород?

## Глава 7. РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

**Растворами** называют сложные по составу, однородные в фазовом отношении системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов.

Растворы относятся к дисперсным системам, делятся по агрегатному состоянию на газообразные, жидкие и твердые, а по степени дисперсности на взвеси, коллоидные и истинные, по способности диссоциировать на ионы – электролиты и неэлектролиты. Свойства последних, в свою очередь, зависят от концентрации и подчиняются законам и теории растворов. Схематически свойства растворов показаны ниже:



### 7.1. Физико-химическая природа растворов и процессов растворения

**Фаза** – совокупность всех однородных частей системы, одинаковых по свойствам и химическому составу и отделенных от остальных частей системы видимыми поверхностями раздела (фаза есть гомогенная часть гетерогенной системы). Так как фаза всегда однородна (гомогенна), *однородность является обязательным свойством каждого раствора.*

Обычно в качестве растворов рассматривают жидкие или твердые фазы переменного состава. Кроме того, есть растворы газов друг в друге, газа в жидкости, газа в твердом веществе. Остановимся на некоторых положениях теории жидких растворов и процессах растворения.

Природа процесса растворения сложна. Установлено, что причиной перехода твердого соединения в раствор является **физико-химическое взаимодействие составных частей раствора**: растворителя и растворенного вещества (одного или нескольких). Действительно,

при растворении разрываются некоторые существующие и возникают новые химические связи, происходит электростатическое взаимодействие заряженных частиц компонентов и т.д. Таким образом, неправильно было бы отождествлять растворы с механическими смесями (только идеальные растворы сходны с ними).

Раствор, который находится в равновесии с растворенным веществом и содержит максимально возможное для данных условий количество этого вещества, называется *насыщенным раствором*.

Концентрация насыщенного раствора служит мерой *растворимости* вещества при данных условиях.

Предельная растворимость веществ при данной температуре *характеризуется коэффициентом растворимости*, который показывает число граммов вещества, растворяющегося в 100 г растворителя при данной температуре.

Раствор, который содержит меньшее количество растворенного, чем в насыщенном растворе при тех же условиях, называется *ненасыщенным*, соответственно, если большее – *пересыщенным* раствором.

**Идеальная растворимость** наблюдается лишь в тех случаях, когда связи между частицами (молекулами или ионами) растворяемого вещества и растворителя одинаковы по природе и прочности. К идеальным растворам по свойствам приближаются, например, растворы галогенов в органических растворителях. Надо отметить, что в этой системе невелика прочность связи как между молекулами растворителя и растворенного вещества, так и между молекулами галогенов. На практике обычно приходится иметь дело с реальными растворами, совсем не похожими на идеальные. Реальные растворы представляют собой систему, промежуточную между механическими смесями и химическими соединениями.

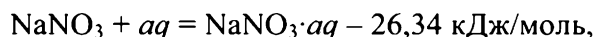
Возникновение как идеальных, так и реальных растворов всегда связано с протеканием физических процессов. Один из таких процессов – *диффузия частиц растворителя и растворенного вещества*. Именно в результате диффузии растворяющееся вещество удаляется с поверхности, например кристалла, и равномерно распределяется по объему растворителя, поэтому скорость растворения (в отсутствии перемешивания) в очень большой степени зависит от скорости диффузии. Удаление растворившегося вещества с поверхности кристалла и из его окрестности путем диффузии или при механическом перемешивании вызывает сдвиг равновесия растворения и ускоряет процесс перехода твердого вещества в раствор.

В большинстве случаев процесс растворения связан с *химическим взаимодействием* растворителя и растворенного вещества.

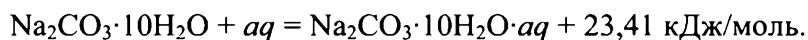
Установлено, что тепло, поглощенное при растворении (а отрицательный эффект растворения наблюдается очень часто), затрачивается на разрушение кристаллической решетки и расширение (диффузионное) растворяющегося вещества на весь объем раствора.

Таким образом, *тепло расходуется и на химический* (разрушение кристалла), *и на физический* (диффузия) процесс. Поглощение тепла, вызванное взаимодействием солей и воды, бывает столь значительным, что смеси солей и воды (или льда) применяются в качестве источников холода (например, в химическом синтезе).

Процесс растворения можно описать следующим образом:  
с поглощением тепла:



с выделением тепла:



Причиной положительного теплового эффекта растворения служит образование **сольватов** (при растворении в воде – **гидратов**). Таким образом, природа положительного теплового эффекта является химической.

Обычно измеряемый тепловой эффект растворения представляет собой алгебраическую сумму положительного и отрицательного тепловых эффектов. В самом деле, при растворении любого твердого вещества, например в воде, происходит и разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества, и диффузионное смешение растворителя и соли, и гидратация растворенной соли.

Тепловой эффект растворения определяет характер изменения растворимости в зависимости от температуры (так называемый температурный коэффициент растворимости). В соответствии с принципом Ле-Шателье при положительном тепловом эффекте растворения повышение температуры понижает растворимость. Напротив, при отрицательном тепловом эффекте растворимость растет с повышением температуры.

С точки зрения термодинамики протекание процесса растворения определяется не только величиной теплового эффекта (знаком энтальпии растворения), но и энтропийным эффектом. Рост энтропии системы (увеличение беспорядка при переходе растворяемого вещества в раствор) в случае суммарного отрицательного теплового эффекта растворения (положительная величина энтальпии) является единственной термодинамической причиной самопроизвольного характера процесса растворения ( $\Delta G < 0$ ).

Поскольку растворение есть результат как физического, так и химического взаимодействия растворителя и растворенного вещества, “физическая теория” растворения, предложенная Вант-Гоффом в 1886 г. и учитывающая только физические процессы, протекающие при растворении, в общем случае неверна. Для полного раскрытия сущности процесса растворения необходимо учитывать и химическое взаимодействие (эффекты сольватации, в частности) в соответствии с “химической теорией” растворов. Одним из основателей химической теории растворов был Д.И. Менделеев, в 1867 г. предложивший “гидратную теорию” растворов, а Каблуков – сольватную теорию.

Экспериментальным основанием гидратной теории было существование гидратированных солей, часто с очень высоким ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) и переменным ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) количеством гидратной воды. Дальнейшие исследования подтвердили справедливость химической теории Менделеева, и поэтому процесс растворения следует рассматривать как совокупность физических и химических явлений.

## 7.2. Законы идеальных растворов

Из законов, которым подчиняются идеальные растворы, наиболее важными являются законы Вант-Гоффа и Рауля.

Согласно закону Вант-Гоффа (1885 г.), осмотическое давление раствора численно равно тому давлению, которое имело бы растворенное вещество в газообразном состоянии при той же температуре и объеме, что и в растворе. Осмос – явление, открытое Ноллетом в 1748 г., состоит в диффузии составных частей раствора (растворителя и растворенного вещества) через пористую перегородку с неодинаковой скоростью.

Возникновение осмотического давления можно продемонстрировать следующим образом. Поместим водный раствор сахара в сосуд, дно которого представляет собой пористую перегородку – мембрану, проницаемую для воды, но практически непроницаемую для сахара (многоатомные объемистые молекулы). Если погрузить такой сосуд в воду, не содержащую сахар, молекулы воды из наружного сосуда будут переходить во внутренний сосуд, чтобы уравнивать концентрации сахара во внешнем и внутреннем сосудах. В результате уровень жидкости (раствора) во внутреннем сосуде заметно повысится. Это происходит за счет возникновения осмотического давления. Оно равно гидростатическому давлению столба раствора, который уравнивает силу притяжения воды из внешнего раствора в более концентрированный раствор через полупроницаемую перегородку. Математическое выражение закона Вант-Гоффа совпадает с математическим выражением объединенного газового закона:

$$pV = nRT,$$

где  $p$  – давление;  $V$  – объем;  $R$  – универсальная постоянная (газовая);  $T$  – абсолютная температура;  $n$  – число молей растворенного вещества.

Так как  $n/V = c$  (где  $c$  – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л), то для закона Вант-Гоффа получим:

$$p = cRT.$$

Пользуясь ею, можно определять молекулярные массы растворенных веществ. Действительно,  $c = m/M$ , где  $m$  – масса растворенного вещества, г;  $M$  – молекулярная масса, г/моль. Зная величины  $m$  и  $T$  по условиям опыта и определив значение  $p$  экспериментально, можно оценить величину  $c$  и затем  $M$ .

Согласно *первому закону Рауля* (1886 г.), в разбавленных растворах неэлектролитов при постоянной температуре величина относительного понижения давления пара растворителя равна молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N_B,$$

где  $p_0$  – давление пара чистого растворителя;  $p$  – давление насыщенного пара над раствором;  $N_B$  – молярная доля растворенного вещества.

$$N_B = \frac{n_B}{n_B + n_A},$$

где  $n_B$  и  $n_A$  – число молей растворенного вещества и растворителя, соответственно.

Согласно *второму закону Рауля*, для разбавленных растворов повышение температуры кипения пропорционально молярной концентрации раствора. Действительно, поскольку давление пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем, для того чтобы раствор закипел и давление пара растворителя над раствором стало равным атмосферному, температура кипящего раствора должна быть более высокой, чем температура кипящего растворителя.

Математически *второй закон Рауля* выражается следующим образом:

$$\Delta t^0 = \frac{E \cdot 1000 \cdot g}{MG},$$

где  $G$  и  $g$  – количества растворителя и растворенного вещества, соответственно, г;  $M$  – молекулярная масса растворенного вещества, г/моль;  $E$  – эбуллиоскопическая постоянная;  $\Delta t^0$  – разница в температурах кипения раствора и растворителя. Множитель 1000 в выражение второго закона Рауля вводят для определения моляльной концентрации раствора (количество вещества, растворенного в 1000 г растворителя). Моляльное, а не какое-либо другое выражение концентрации, необходимо при использовании закона Рауля, поскольку по смыслу закона количество растворенного вещества должно быть отнесено к стандартному количеству растворителя. Моляльная концентрация не изменяется с температурой раствора.

*Ватсон* в 1771 г. сформулировал правило: сопротивляемость замерзанию пропорциональна количеству растворенной соли. Это правило, согласно закону, предложенному Раулем, приобретает количественное выражение. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с растворителем выражается формулой:



$$\Delta t^0 = \frac{K \cdot 1000 \cdot g}{MG},$$

где все обозначения те же, что и в формуле для  $\Delta t^0$  процесса кипения раствора, а постоянная  $K$  – криоскопическая постоянная ( $K_{H_2O} = 1,86$ ;  $K_{C_6H_6} = 5,2$ ), или “молекулярное понижение температуры замерзания” – показывает, насколько понижается температура замерзания одномолекулярного раствора по сравнению с чистым растворителем.

Значения  $K$  и  $E$  постоянны для данного растворителя и не зависят от природы растворяемых веществ.

### 7.3. Роль энтальпийного и энтропийного факторов в процессе растворения вещества

Растворение следует рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основных процесса:

1) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых телах, требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом растет:  $\Delta H_1 > 0$ , а энтропия  $\Delta S$  увеличивается, способствуя процессу растворения;

2) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом, вызванное образованием новых соединений – сольватов (или гидратов) – и сопровождающееся выделением энергии. Энтальпия системы при этом уменьшается:  $\Delta H_2 < 0$ , способствуя растворению, а энтропия  $\Delta S$  уменьшается;

3) самопроизвольное перемешивание раствора или равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом растет:  $\Delta H_3 > 0$ ; а энтропия возрастает  $\Delta S > 0$ , способствуя процессу растворения.

Таким образом, суммарный тепловой эффект процесса растворения ( $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ ) может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение).

Движущая сила растворения – уменьшение свободной энергии (изобарно-изотермического потенциала) раствора  $\Delta G < 0$ ; при  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta H < 0$  – экзотермическое растворение,  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$  – эндотермическое растворение.

### 7.4. Способы выражения состава растворов

Наиболее распространены следующие способы выражения состава растворов:

1. **Массовая доля** – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора.

Массовую долю можно выражать в долях единицы. Например, массовая доля хлорида натрия в растворе, приготовленном из 5,85 г NaCl и 194,5 г H<sub>2</sub>O, равна

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5,85}{5,85 + 194,5} = 0,029.$$

Массовую долю можно выражать и в процентах. Например, массовая доля (в %) гидроксида калия в растворе, приготовленном из 4 г KOH и 1 л H<sub>2</sub>O, равна

$$\omega(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{m(\text{KOH}) + m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\%,$$

$$\omega(\text{KOH}) = \frac{4}{4 + 1000} \cdot 100\% \approx 0,4\%.$$

Массовую долю можно рассчитать, зная объем раствора  $V$  в мл и его плотность  $\rho$  в г/мл, по уравнению

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{\rho \cdot V} \cdot 100\%.$$

**2. Молярная концентрация** – отношение количества растворенного вещества  $B$  (моль), содержащегося в растворе, к объему этого раствора:

$$C(B) = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V},$$

где  $m(B)$  – масса растворенного вещества, г;  $M(B)$  – молярная масса вещества  $B$ , г/моль;  $V$  – объем раствора, л.

Например, молярная концентрация раствора, в 250 мл которого содержится 0,25 г серной кислоты:

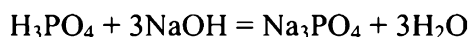
$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V};$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,25}{98 \cdot 0,25} = 0,01 \text{ моль/л}.$$

Вместо обозначения моль/л допускается обозначение  $M$  (например, 0,01  $M$ ).

**3. Молярная концентрация эквивалента** – отношение количества вещества эквивалентов вещества (моль), содержащегося в растворе, к объему этого раствора.

Например, молярная концентрация эквивалента фосфорной кислоты в растворе, 100 мл которого содержит 3,27 г для реакции



равна

$$M_{\text{экв.}} = C(1/3 \text{ H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{f_{\text{экв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V};$$

$$C(1/3 \text{ H}_3\text{PO}_4) = \frac{3,27}{1/3 \cdot 98 \cdot 0,1} = 1 \text{ моль/л}.$$

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль эквивалента вещества, называется *молярной концентрацией эквивалента* ( $M_{\text{экв.}}$ ).

**4. Моляльная концентрация ( $b$ )** – отношение количества вещества растворенного вещества  $B$  (моль) к массе  $m$  (в кг) растворителя  $K$ :

$$b(B) = \frac{m(B)}{M(B) \cdot m(K)}.$$

Например, моляльная концентрация раствора, приготовленного из 2 г KOH и 200 г H<sub>2</sub>O, равна

$$b(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})},$$

$$b(\text{KOH}) = \frac{2}{56 \cdot 0,2} = 0,18 \text{ моль/кг}.$$

5. *Титр* – отношение массы (в г) растворенного вещества В к объему раствора V (в мл):

$$T(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{V}.$$

Например, титр раствора, 100 мл которого содержит 5 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, равен:

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V},$$

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{5}{100} = 0,05 \text{ г/мл}.$$

## 7.5. Теория электролитической диссоциации Аррениуса

**Электролитическая диссоциация.** Все вещества делятся на электролиты и неэлектролиты. Электролиты характеризуются тем, что их расплавы и водные растворы проводят электрический ток, тогда как растворы и расплавы неэлектролита электрический ток не проводят. К электролитам относятся соли, кислоты и основания. К неэлектролитам – большинство органических соединений.

**Ионизация кислот, оснований и солей.** Согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса:

**Кислотой** является электролит, который диссоциирует с образованием ионов H<sup>+</sup>;

**Основанием** является электролит, диссоциирующий с образованием ионов OH<sup>-</sup>;

**Соли** – электролиты, диссоциирующие с образованием иона металла и иона кислотного остатка.

Ионизация кислот, оснований и солей представлена в таблице 5.

Таблица 5

Ионизация кислот, оснований, солей

Ионизация кислот	Ионизация оснований	Ионизация солей
1) $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ 2) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 3) $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	1) $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ 2) $\text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{ZnOH}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$ 3) $\text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Al(OH)}_2^+ + \text{OH}^-$ $\text{Al(OH)}_2^+ \rightarrow \text{AlOH}^{2+} + \text{OH}^-$ $\text{AlOH}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$	1) Ионизация кислой соли: $\text{KHSO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 2) Ионизация нормальной соли: $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ 3) Ионизация основной соли: $\text{MgOHCl} \rightarrow \text{MgOH}^+ + \text{Cl}^-$

**Степень электролитической диссоциации.** Электролиты обладают различной способностью к диссоциации, поэтому различают *сильные* и *слабые* электролиты. *Сильные* электролиты в водных растворах диссоциируют практически полностью. В растворе *слабого* электролита идут одновременно два процесса: процесс диссоциации (распад) молекул на ионы и противоположный ему процесс ассоциации (соединение ионов в молекулы).

Таким образом, в растворе слабого электролита одновременно содержатся недиссоциированные молекулы и отдельные ионы, образовавшиеся в результате диссоциации молекул этого электролита.

Отношение числа молей, распавшихся на ионы, к общему числу молей растворенного электролита, называют *степенью электролитической диссоциации*  $\alpha$ :

$$\alpha = C_{\text{д}}/C_{\text{общ.}}$$

Если известно, что в 0,1 М раствора степень диссоциации уксусной кислоты  $\alpha = 0,0132$ , то это означает, что 0,0132 (или 1,32%) общего количества уксусной кислоты продиссоциировало на ионы, а 0,9868 (или 98,69%) – находится в виде недиссоциированных молекул.

Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от концентрации раствора. По мере разбавления раствора степень диссоциации увеличивается.

В зависимости от степени диссоциации все электролиты подразделяют на три группы: сильной, слабой и средней силы. Сильными считают те электролиты, которые в 0,01 – 0,1 М<sub>экв</sub> растворах диссоциируют на 30% и более. К ним можно отнести соляную, серную, азотную кислоты; щелочи NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub> и Ba(OH)<sub>2</sub>; большинство растворимых в воде солей. Слабые электролиты диссоциируют в растворах не более, чем на 3%. Степень диссоциации электролитов средней силы составляет от 3 до 30%.

**Константа диссоциации слабого электролита.** Электролитическая диссоциация – обратимый процесс, приводящий к равновесию между недиссоциированными молекулами и ионами, поэтому к ней применим закон действия масс. Например, в растворе уксусной кислоты, диссоциирующей согласно уравнению:



в равновесии находятся недиссоциированные молекулы CH<sub>3</sub>COOH, ионы H<sup>+</sup> и CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>. Обозначив концентрацию ионов водорода и ацетат-ионов через [H<sup>+</sup>] и [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>], концентрацию недиссоциированных молекул в моль/л через [CH<sub>3</sub>COOH] и применив закон действия масс к процессу диссоциации, получим следующее выражение для константы равновесия, которая называется *константой диссоциации*:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (2)$$

*Константа диссоциации данного электролита равна отношению произведения концентрации ионов в растворе к концентрации недиссоциированных молекул этого электролита.*

При данной температуре для одного и того же электролита константа диссоциации остается постоянной. Это правило применимо только к разбавленным растворам слабых электролитов.

Уксусная кислота – бинарный электролит, т.е. электролит, диссоциирующий на два иона с одинаковым зарядом. Обозначим концентрацию растворенного вещества через С, степень диссоциации – через  $\alpha$ . Тогда число диссоциированных молекул –  $C\alpha$ , а число недиссоциированных молекул –  $C - C\alpha$ . Каждая распавшаяся молекула бинарного электролита образует

по одному катиону ( $H^+$ ) и по одному аниону ( $CH_3COO^-$ ), т.е.  $[H^+]$  и  $[CH_3COO^-]$  равны числу диссоциированных молей:  $[H^+]$  и  $[CH_3COO^-] = C\alpha$ . Подставляя эти значения в уравнение (2), получим:

$$K = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha}, \text{ или } K = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (3)$$

Уравнение (3) выражает закон разбавления Оствальда. Он устанавливает зависимость между степенью диссоциации и концентрацией слабого электролита: с увеличением концентрации слабого электролита степень диссоциации его уменьшается, с уменьшением – возрастает. Для весьма слабых электролитов, степень диссоциации которых очень мала  $\alpha \rightarrow 0$ , знаменатель в уравнении (2) может быть принят равным единице.

Тогда

$$K = C\alpha^2 \text{ или } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}},$$

отсюда следует, что степень диссоциации слабого электролита увеличивается с уменьшением концентрации его раствора, т.е. по мере разбавления его раствора.

### Сильные электролиты и их активность

Для растворов сильных электролитов характерны высокие концентрации ионов при небольших расстояниях между ними. Для сильных электролитов в отличие от слабых понятие “константа диссоциации” не существует.

Для характеристики ионов сильных электролитов используется понятие активность.

Активностью иона называют эффективную или условную его концентрацию, соответствующую которой он действует при химических реакциях. Между активностью иона  $a$  и его действительной концентрацией  $C$  существует зависимость:

$$a = f \cdot C,$$

где  $f$  – коэффициент активности. Активность иона равна произведению его концентрации на коэффициент активности.

Следовательно,

$$f = a/C,$$

коэффициент активности – это отношение активности иона к его аналитической концентрации.

Коэффициент активности характеризует влияние электростатических сил на способность иона к химическим действиям. Если величина  $f < 1$ , значит движение иона в растворе замедлено. Если же  $f = 1$ , то ион действует в растворе соответственно своей аналитической концентрации. В этом случае  $a = C$ . Однако это наблюдается лишь в растворах слабых электролитов или в очень разбавленных растворах сильных электролитов, когда расстояния между ионами растворенного вещества достаточно велики.

Обычно для сильных электролитов активность ионов заметно отличается от их концентрации. Поэтому при точных расчетах в уравнение закона действующих масс должны входить активности ионов, а не их концентрации.

Коэффициенты активности ионов зависят не только от концентрации сильного электролита, но и от концентрации всех посторонних ионов, присутствующих в растворе. Мерой электростатического взаимодействия между всеми ионами считают так называемую ионную силу раствора  $\mu$ , которую вычисляют по формуле:

$$\mu = 1/2(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + C_3 z_3^2 + \dots + C_n z_n^2),$$

где  $C_1, C_2, C_3$  и т.д. – концентрации различных ионов, моль/л;  $z_1, z_2, z_3$  и т.д. – заряды этих ионов.

Таким образом, *ионная сила* раствора равна полусумме произведений концентрации ионов (выраженных в моль/л) на квадраты их зарядов:

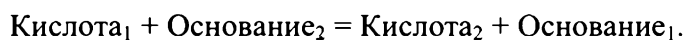
$$\mu = 1/2 \sum C_i z_i^2.$$

С увеличением ионной силы растворов коэффициенты активности ионов уменьшаются. Однако в достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой у равнозарядных ионов они имеют близкие значения.

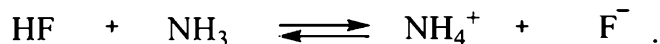
Теория электролитической диссоциации неприменима к взаимодействиям, не сопровождающимся диссоциацией на ионы.

## 7.6. Теории кислот и оснований

В 1923 г. *Д. Бренстедом* была предложена протонная теория кислот и оснований, применяемая как к водным, так и не водным средам. *Согласно протонной теории, кислоту считают донором протонов, а основание – акцептором протонов.* При взаимодействии кислота отдает, а основание принимает протон. Взаимодействие между кислотой и основанием, согласно протонной теории, обозначается схемой:



Например, реакцию аммиака и фторида водорода можно записать уравнением:

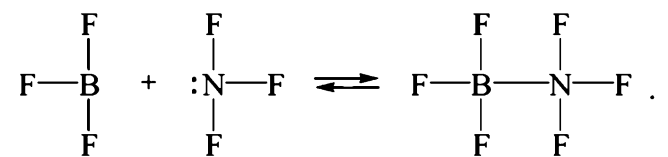
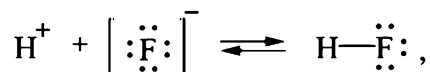


В зависимости от партнера то или иное вещество может быть или кислотой, или основанием.

Кисотно-основные свойства, согласно протонной теории, количественно характеризуются протонным сродством или энергией, которая выделяется при присоединении протона к молекуле или иону. Роль основания играет тот партнер, у которого протонное сродство выше.

В 1924 г. *Дж. Льюис* выдвинул и обосновал электронную теорию кислот и оснований, согласно которой *кислота является акцептором, а основание – донором электронов.*

*Если в состав кислоты входит водород, то она называется водородной. Кислота может и не содержать атома водорода, такая кислота называется апротонной.* Взаимодействие кислоты и основания, по Льюису, приводит к образованию ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму:



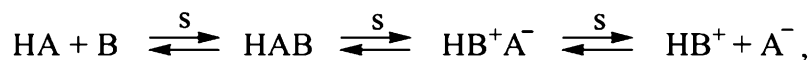
Кислота

Основание

Продукт нейтрализации



В соответствии с современной теорией равновесия в растворах взаимодействие кислоты НА и основания В можно представить как совокупность нескольких последовательных стадий:



где  $s$  – растворитель.

Процесс кислотно-основного взаимодействия может остановиться на любой стадии приведенной схемы. В результате взаимодействия могут образоваться как молекулы НАВ или ионизированный комплекс  $\text{HB}^+\text{A}^-$  и раствор неэлектролита, так и ионы  $\text{HB}^+$  и  $\text{A}^-$  и раствор электролита.

Наиболее общей теорией кислот и оснований является *теория Усановича*, по которой кислотами считают вещества, отдающие катионы или принимающие анионы (или электроны), основаниями – вещества, отдающие анионы (или электроны) и принимающие катионы. Как видно, кислоты и основания Усановича включают кислоты и основания Льюиса, окислители и восстановители.

### 7.7. Ионное произведение воды. Расчет рН и рОН

Вода диссоциирует, хотя и в очень незначительной степени, согласно следующему уравнению реакции:



Поскольку электролитическая диссоциация обратима, к ней применим закон действия масс. Поэтому константа равновесия этой реакции или константа электролитической диссоциации воды выражается уравнением:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,6 \cdot 10^{-16} .$$

Преобразуя это уравнение, получаем:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] .$$

Так как вода – очень слабый электролит, то долей распавшихся на ионы молекул можно пренебречь и считать, что равновесная концентрация молекул воды равна первоначальной.

Обозначив произведение  $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w$ , получим выражение для новой постоянной  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$ . Известно, что всякий водный раствор содержит ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионы. Произведение концентраций этих ионов при неизменной температуре есть величина постоянная, называемая ионным произведением воды. При температуре  $22^\circ\text{C}$  во всяком водном растворе  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$ .

Обычно на практике среду раствора характеризуют не концентрацией водородных ионов, а так называемым водородным показателем. Он представляет собой десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] .$$

Количество гидроксид-ионов также выражают в виде десятичного логарифма их концентрации, взятого с обратным знаком:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] .$$

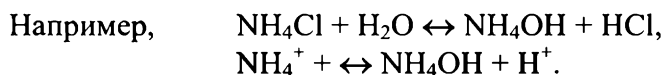
## 7.8. Гидролиз солей

Одним из видов кислотно-основных взаимодействий в растворе является кислотно-основное взаимодействие соли с водой и называется гидролизом солей.

В зависимости от типа катиона и аниона выделяют 4 типа солей:

1. *Соль сильной кислоты и сильного основания.* Такие соли не нарушают кислотно-основного равновесия воды, так как их катионы и анионы не взаимодействуют с протонами воды. Это катионы щелочных металлов, анионы сильных кислот –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и др.

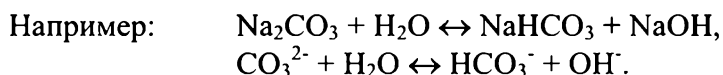
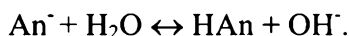
2. *Соль сильной кислоты и слабого основания.* Гидратированные катионы таких солей являются донорами протонов.



Отсюда следует, что:

- а) гидролиз солей такого типа протекает всегда по катиону;
- б) гидролиз протекает реально только по I ступени;
- в) среда кислая,  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ ,  $\text{pH} < 7$ .

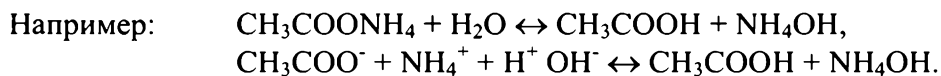
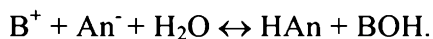
3. *Соль слабой кислоты и сильного основания.* Акцептором протонов являются анионы.



Из этого уравнения следует, что:

- а) гидролиз солей такого типа протекает всегда по аниону;
- б) реально гидролиз протекает по I ступени;
- в) среда раствора щелочная,  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ ,  $\text{pH} > 7$ .

4. *Соль слабой кислоты и слабого основания.* Донором протонов является катион соли, акцептором – анион.



Из этого уравнения следует, что:

- а) гидролиз протекает по катиону и аниону одновременно;
- б) гидролиз по I ступени протекает количественно, следовательно, может протекать по II и последующим ступеням;
- в) среда раствора слабокислая или слабощелочная.

### **Степень гидролиза. Константа гидролиза.**

Количественно гидролиз соли характеризуется *степенью гидролиза*, под которой понимают отношение концентрации гидролизованной части соли к общей концентрации ее в растворе. Степень гидролиза  $\alpha_{\text{гидр}}$  выражают в процентах:

$$\alpha_{\text{гидр}} = C_{\text{гидр}}/C_{\text{общ}},$$

где  $C_{\text{гидр}}$  – число молей гидролизованной соли;  $C_{\text{общ}}$  – общее число молей растворенной соли. Степень гидролиза соли тем выше, чем слабее кислота или основание, образующие эту соль.

Гидролиз солей также характеризуется *константой гидролиза*  $K_{\text{гидр}}$ , представляющей собой константу равновесия гидролитической реакции. Константа гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой (гидролиз по аниону), представляет собой отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабой кислоты, получающейся при гидролизе:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{Кисл.}}}$$

Константа гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой (гидролиз по катиону), представляет собой отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабого основания, получающегося при гидролизе:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{Осн.}}}$$

Константа гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой (гидролиз по катиону и аниону), представляет собой отношение ионного произведения воды к произведению констант диссоциации слабого основания и слабой кислоты, получающихся при гидролизе:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}}$$

где  $K_{\text{осн.}}$  и  $K_{\text{кисл.}}$  – соответственно, константы диссоциации слабого основания и слабой кислоты, образующихся при гидролизе соли.

Между степенью и константой гидролиза существует взаимосвязь, выражаемая приближенной формулой. Например, для слабо гидролизующейся соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой:

$$\alpha_{\text{гидр}} = \sqrt{K_{\text{гидр}}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}}$$

Следовательно, степень гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, пропорциональна корню квадратному константы гидролиза.

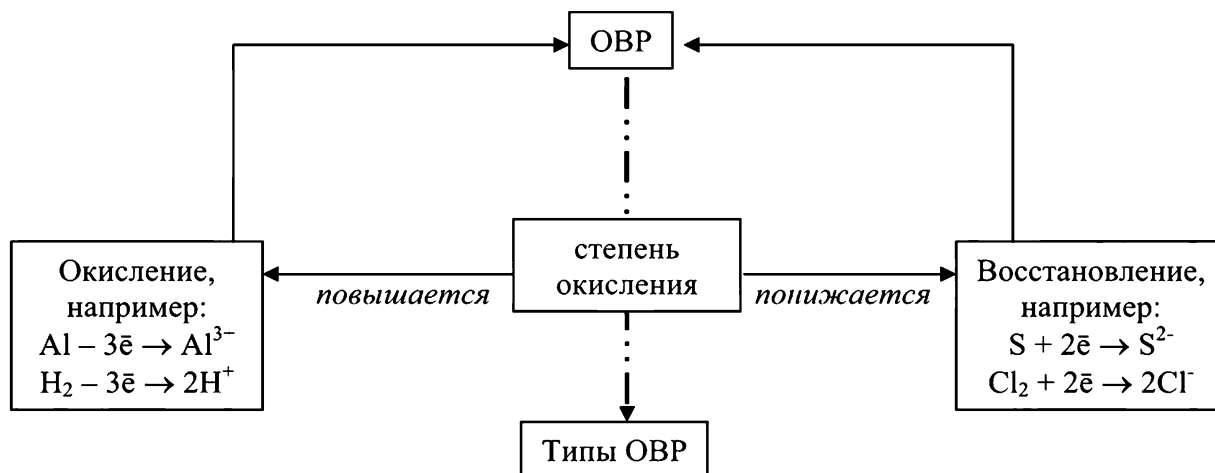
### Контрольные вопросы и упражнения

1. Объясните с точки зрения молекулярно-кинетических и термодинамических представлений процесс растворения твердых, жидких и газообразных веществ.
2. Что такое растворимость? Как объяснить самопроизвольность процесса растворения с точки зрения основных положений термодинамики?
3. Какой объем 0,6 н раствора нужно прибавить к 750 мл 0,2 н раствора, чтобы получить 0,3 н раствор?
4. Вычислите молярную концентрацию 20%-го раствора, плотность которого 1,21 г/мл.
5. 1,6 г некоторого электролита растворено в 250 г воды. Точка замерзания раствора соответствует  $0,2^\circ\text{C}$ . Вычислить молекулярную массу электролита.
6. Напишите уравнения реакций гидролиза следующих солей:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

## Глава 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ОВР)

*Степень окисления атома* – условный заряд атома, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Не путать с понятием *валентность* – число химических связей, осуществляемых атомом при образовании соединений.

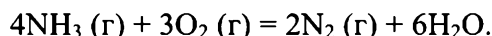
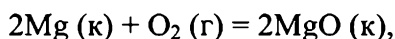
*Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.*



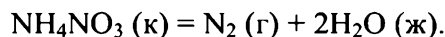
### 8.1. Типы окислительно-восстановительных реакций

Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на следующие группы:

1. *Реакции межмолекулярного окисления-восстановления* – реакции, в которых окислитель и восстановитель – разные вещества, причем эти вещества могут быть как сложными, так и простыми:



2. *Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления* – реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов одного и того же соединения:



3. *Реакции диспропорционирования* (реакции самоокисления-самовосстановления) – реакции, в которых происходит одновременное увеличение и уменьшение степени окисления атомов одного и того же элемента. Реакции диспропорционирования возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления:



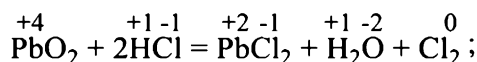
В этой реакции хлор из промежуточной степени окисления +5 окисляется до степени окисления +7 и восстанавливается до степени окисления –1.

## Правила для определения степени окисления

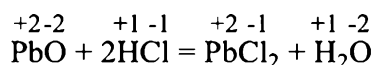
### Распознавание уравнений окислительно-восстановительных реакций

Чтобы установить, является ли реакция окислительно-восстановительной, необходимо:

1. Записать все степени окисления атомов в уравнении.
2. Определить, изменяются ли степени окисления атомов, а) если они изменяются, то реакция относится к окислительно-восстановительным.



б) если нет изменения степени окисления, то реакция не окислительно-восстановительная.



1. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю	$\text{Mg}^0 \quad \text{Fe}^0 \quad \text{Cl}_2^0 \quad \text{H}_2^0 \quad \text{O}_2^0$
2. Для соединений водорода степень его окисления всегда составляет +1, за исключением гидридов металлов, в которых степень его окисления –I	$\text{H}^+\text{Cl} \quad \text{CH}_4^+ \quad \text{H}_2^+\text{O} \quad \text{H}_2^+\text{SO}_4 \quad \text{NaH}^-$
3. Для соединений кислорода степень его окисления всегда составляет –II, за исключением пероксидов, в которых степень окисления кислорода –I, и соединений с фтором, в которых степень окисления кислорода – II	$\text{C}^{-2}\text{O}_2 \quad \text{H}_2\text{O}^{-2} \quad \text{KMnO}_4^{-2} \quad \text{H}_2\text{O}_2^- \text{ и } \text{F}_2\text{O}^{+2}$
4. Степень окисления иона, состоящего из одного атома, равна значению заряда иона	$\text{Na}^+ \quad \text{Mg}^{2+} \quad \text{Fe}^{3+} \quad \text{O}^{2-} \quad \text{Br}^-$
5. Сумма всех степеней окисления атомов в химической формуле вещества равна нулю	$\text{CH}_4 -4+4(1)=0$ ; для $\text{H}_2\text{SO}_4$ $2(1)+6+4(-2)=0$
6. Сумма всех степеней окисления атомов в формуле иона, состоящего из нескольких элементов, равна значению заряда иона	$\text{SO}_4^{2-} +6+4(-2)=-2$ ; $\text{NO}_3^- +5+3(-2)=-1$

## 8.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

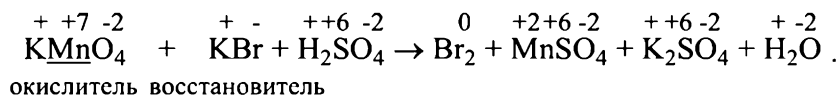
Для подбора стехиометрических коэффициентов в уравнениях ОВР используют два метода: *метод электронного баланса* и *ионно-электронный*.

*Метод электронного баланса.* В основе этого метода лежит следующее правило: *общее число электронов, отданных восстановителем в ходе ОВР, должно быть равно общему числу электронов, полученных окислителем.* Использование этого метода наиболее целесообразно, если реагенты – газообразные или твердые вещества.

Рассмотрим применение метода электронного баланса на примере реакции окисления бромиды калия перманганатом калия в кислой среде:



Определим окислитель и восстановитель, для этого вычислим степень окисления всех элементов:



Степень окисления марганца уменьшается, а брома увеличивается. Следовательно,  $\text{Mn}^{+7}$  – окислитель,  $\text{Br}^-$  – восстановитель.

*Метод полуреакций (ионно-электронного баланса).* Этот метод применяется для реакций, протекающих в водных растворах. Он основан на уравнивании в левой и правой частях уравнения суммарного числа зарядов реальных ионов, существующих в растворе, с помощью прибавления или вычитания необходимого числа электронов. В получающихся электронно-ионных уравнениях, как и в ионных уравнениях реакций обмена, сильные электролиты записываются в виде ионов, а слабые электролиты, газообразные и малорастворимые вещества – в виде молекул.

В молекулярной и ионной схемах процесса указывают частицу среды:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ . При составлении электронно-ионных уравнений процессов окисления и восстановления необходимо учитывать следующие правила:

1. Если в левой части электронно-ионного уравнения содержится избыток атомов кислорода, то в *кислой среде* он связывается ионами водорода (на один атом кислорода расходуется два иона водорода); в *нейтральной и щелочной среде* переводится водой в гидроксид-ион (на один атом кислорода расходуется одна молекула воды).

2. Недостаток кислорода в левой части электронно-ионного уравнения пополняется в *кислой и нейтральной среде* кислородом из воды, а в *щелочной среде* – гидроксид-ионами (два гидроксид-иона дают атом кислорода).

Рассмотрим в качестве примеров взаимодействие сульфита калия с перманганатом калия в различных средах.

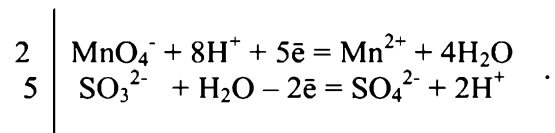
1. Реакция среды *кислая*.



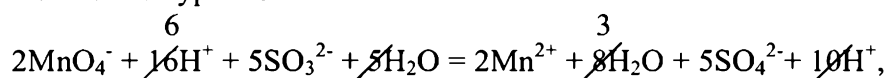
Запишем в ионном виде окислитель, восстановитель и продукты их взаимодействия:



Составим электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, и используя правило наименьшего общего кратного (в данном случае равно 10), находим множители:

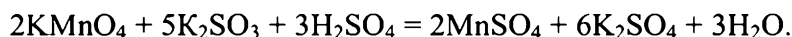


Запишем полное ионное уравнение:

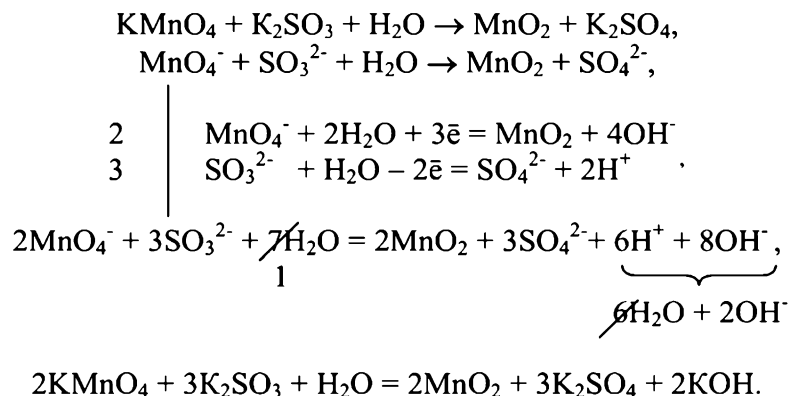


а затем и молекулярное уравнение данной реакции:

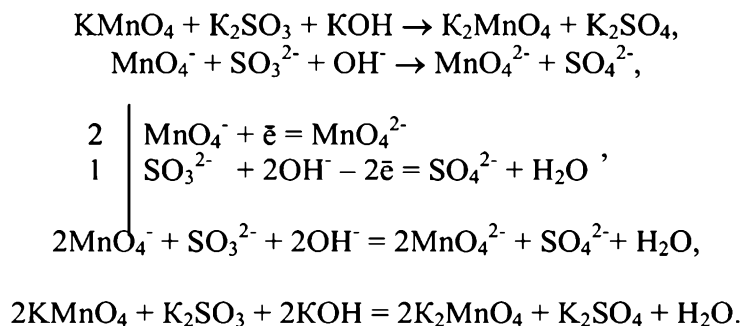




2. Реакция среды *нейтральная*.



3. Реакция среды *щелочная*.



Ионно-электронный метод более удобен и универсален, чем метод электронного баланса, поскольку не требует знания степеней окисления атомов и учитывает влияние среды, а самое главное, можно определить продукты, если дана только левая часть уравнения.

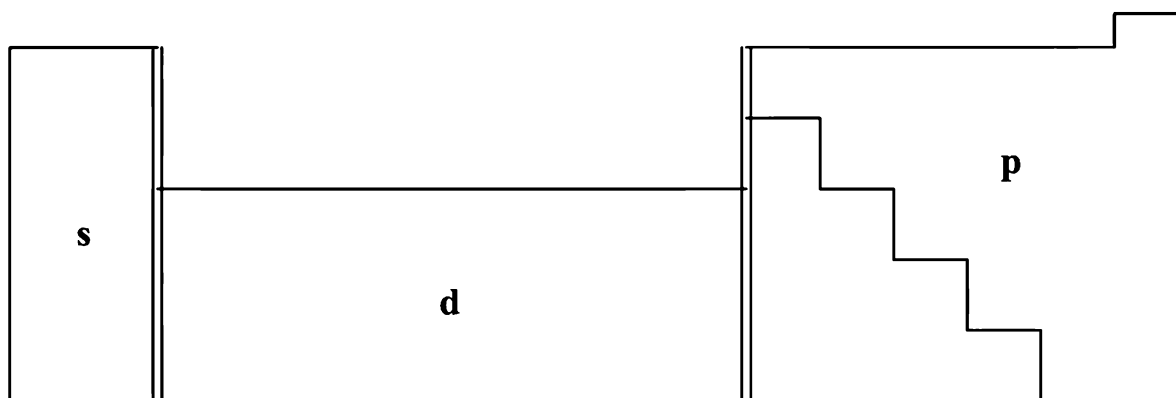
### Контрольные вопросы и упражнения

1. Классификация реакций окисления и восстановления.
2. Правила определения степеней окисления атомов элементов в неорганических соединениях.
3. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций различных типов.
4. Определите степени окисления элементов в следующих соединениях:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KO}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .
5. Окисление или восстановление происходит при переходах: а)  $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ ; в)  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$ .
6. Подберите коэффициенты в уравнениях реакций диспропорционирования:
  - а)  $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
  - б)  $\text{TiCl}_3 \rightarrow \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$
  - в)  $\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO} + \text{KCl}$
  - г)  $\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{KCl}$
  - д)  $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
7. Приведите примеры соединений азота, хлора и марганца, которые могут проявлять: только окислительные свойства, только восстановительные свойства. Написать их формулы.

## Глава 9. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

### 9.1. Закономерности расположения металлов и неметаллов в периодической системе элементов

<b>Металлы</b>	<i>Физические свойства</i>	Способны проводить электрический ток; пластичные	<b>Неметаллы</b>	<i>Физические свойства</i>	Изоляторы; хрупкие
	<i>Химические свойства</i>	Образуют основные оксиды; являются восстановителями; образуют катионы		<i>Химические свойства</i>	Образуют кислотные оксиды; являются окислителями; образуют анионы
<b>s-элементы</b>	<i>физические свойства</i>	мягкие, низкая точка плавления металлов; образуют бесцветные соединения с водой образуют щелочи; сильные восстановители; постоянная степень окисления повторяет номер группы; неактивные катионы; слабо подвергаются гидролизу			
	<i>химические свойства</i>				
<b>d-элементы</b>	<i>физические свойства</i>	твердые, высокая точка плавления металлов; образуют окрашенные соединения не реагируют с водой; имеют переменные степени окисления; формируют комплексные ионы; катионы подвергаются гидролизу			
	<i>химические свойства</i>				
<b>p-элементы металлы</b>	<i>физические свойства</i>	более мягкие, с меньшей точкой плавления по сравнению с d-элементами все элементы имеют два значения степени окисления, кроме 1А			
	<i>химические свойства</i>				
<b>p-элементы неметаллы</b>	<i>физические свойства</i>	твердые, жидкие или газообразные, в зависимости от структуры имеют переменные степени окисления.			
	<i>химические свойства</i>				



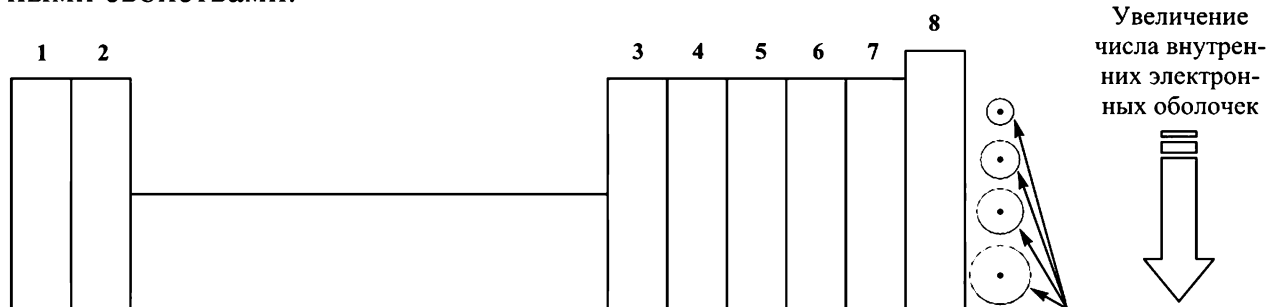
## 9.2. Закономерности изменения свойств химических элементов

### *Закономерности при перемещении по группам.*

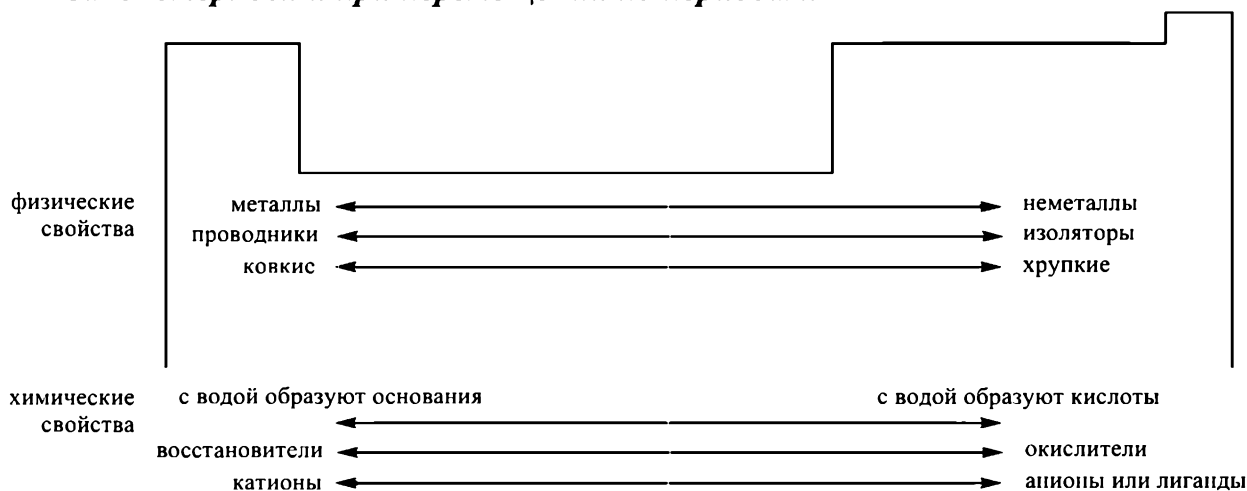
Подобие свойств химических элементов, расположенных в одной группе, связано со строением внешней электронной оболочки.

Различия в свойствах элементов при перемещении сверху вниз по группе периодической системы связано с числом электронных оболочек и, следовательно, размерами атомов.

Атомы верхних в группе элементов часто так малы, что обладают необычными свойствами.



### *Закономерности при перемещении по периодам.*



ХЛОРИДЫ	LiCl	BeCl <sub>2</sub>	BCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	NCI <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	ClF	нет
Связи	ионная	ионная молекулярная	ковалентная молекулярная	ковалентная молекулярная	ковалентная молекулярная	ковалентная молекулярная	ковалентная	нет

Кислотно-основные свойства

нейтральные

## 9.4. Характеристика элементов третьего периода и их соединений

<b>ЭЛЕМЕНТ</b> Связи	натрий металлическая	магний металлическая	алюминий металлическая	кремний ковалентная макромолекулярная	фосфор ковалентная молекулярная	сера ковалентная молекулярная	хлор ковалентная молекулярная	аргон нет связей атомарное состояние
<div> <div>Окислительно-восстановительные свойства</div> <div> <div>восстановитель</div> <div>ОКИСЛИТЕЛЬ</div> </div> </div>								
<b>ГИДРИДЫ</b> Связи	NaH ионная	MgH <sub>2</sub> ионная	AlH <sub>3</sub> ковалентная	SiH <sub>4</sub> ковалентная молекулярная	PH <sub>3</sub> ковалентная молекулярная	H <sub>2</sub> S ковалентная молекулярная	HCl ковалентная молекулярная	нет —
<div> <div>Кислотно-основные свойства</div> <div> <div>основания</div> <div>ОКИСЛИТЕЛЬ</div> </div> </div>								
<b>ОКСИДЫ</b> Связи	Na <sub>2</sub> O ионная	MgO ионная	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ионная	SiO <sub>2</sub> ковалентная макромолекулярная	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ковалентная молекулярная	SO <sub>2</sub> ковалентная молекулярная	Cl <sub>2</sub> O ковалентная	нет —
<div> <div>Кислотно-основные свойства</div> <div> <div>основания</div> <div>амфотерные</div> <div>кислоты</div> </div> </div>								
<b>ХЛОРИДЫ</b> Связи	NaCl ионная	MgCl <sub>2</sub> ионная	AlCl <sub>3</sub> ионная ковалентная	SiCl <sub>4</sub> ковалентная молекулярная	PCl <sub>5</sub> ковалентная молекулярная	SCl <sub>2</sub> ковалентная молекулярная	Cl <sub>2</sub> ковалентная молекулярная	нет —
<div> <div>Кислотно-основные свойства</div> <div> <div>нейтральные</div> </div> </div>								

## Раздел II

# ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

### Глава 10. ВОДОРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

#### 10.1. Водород

##### Общая характеристика элемента

Электронная формула атома водорода:  $1s^1$ . Такая простая структура обуславливает множество уникальных свойств водорода: 1) единственный электрон атома водорода не экранирован от действия заряда ядра внутренними электронами; 2) этой внешней оболочке достаточно приобрести или потерять лишь один электрон, чтобы достичь устойчивой электронной конфигурации; 3) атом водорода наименьший по размерам и самый легкий среди атомов всех элементов. Эти особенности объясняют многие отличительные свойства водорода и его особое положение в периодической таблице.

##### В природе

- водород составляет 50% массы солнца;
- на земле – 1%;
- в свободном виде – в газах нефтяных скважин, в верхних слоях атмосферы;
- в воде, в органических соединениях.

##### Изотопы

Существуют три изотопные формы водорода: протий  ${}^1\text{H}$ , дейтерий  ${}^2\text{H}$  и тритий  ${}^3\text{H}$ . В природном водороде содержится 99,985% изотопа  ${}^1\text{H}$ , остальные 0,015% приходятся на долю дейтерия. Тритий представляет собой неустойчивый радиоактивный изотоп и встречается лишь в виде следов. Все изотопные формы водорода обладают практически одинаковыми химическими свойствами. Однако они различаются по физическим свойствам. Для каждого соединения водорода существует его дейтериевый аналог. Важнейшим из них является оксид дейтерия  $\text{D}_2\text{O}$ , так называемая *тяжелая вода*.

##### Получение водорода

##### В промышленности:

Конверсионный метод.

1.  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}$  ( $t = 1000^\circ\text{C}$ ).
2.  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$  ( $t = 1300^\circ\text{C}$ , катализатор Ni или  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
3.  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$  ( $t = 1300^\circ\text{C}$ , катализатор  $\text{FeO}$ ).
4.  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$  (электролиз).

##### В лаборатории:

Водород получают из кислот, щелочей и воды.

1.  $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$  (так реагируют все активные металлы).
2.  $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$  (амфотерные металлы).
3.  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$  (железопаровой способ).

##### Физические свойства водорода

$\text{H}_2$  – легкий газ, без цвета и запаха.

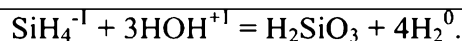
Малорастворим в воде. Обладает наибольшей теплопроводностью при  $t = -252,8^\circ\text{C}$ .

Молекула водорода неполярна, поэтому силы межмолекулярного притяжения в водорододе малы. Это проявляется в низких температурах кипения ( $-259,2^\circ\text{C}$ ). Газообразный водород удается перевести в жидкое состояние путем сжатия и охлаждения в жидком азоте с последующим резким расширением.



<b>Химические свойства</b>	
Водород – неметаллический элемент. В соединениях он может иметь степени окисления –1 и +1.	
<b>Водород – восстановитель</b> 1. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ . 2. $\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$ (гидриды имеют свойства кислот). 3. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ (в кислороде водород горит голубым пламенем). 4. $\text{H}_2 + \text{CuO} = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ .	<b>Водород – окислитель</b> При температурах до 700°C водород непосредственно соединяется со щелочными металлами и такими элементами II группы, как Ca, Sr, Ba, образуя с ними ионные гидриды: $\text{H}_2 + \text{Me (группы IA и IIA)} \xrightarrow{t} \text{ионные гидриды}$ $\text{H}_2 + 2\text{Na} = 2\text{NaH}$ .

<b>Типы соединений водорода</b>
<p><b>Ионные гидриды.</b> Гидриды s-элементов I группы имеют структуру типа NaCl. Наличие гидрид-ионов в ионных гидридах обнаруживается по результатам электролиза этих гидридов в расплавленных галогенидах щелочных металлов. В этом случае выделение газообразного водорода происходит на аноде в результате реакции:</p> $2\text{H}^-(\text{ж}) \rightarrow \text{H}_2(\text{г}) + 2\text{e}^-$ <p>Эта реакция отличается от протекающей при электролизе водных растворов, когда выделяющийся водород образуется на катоде.</p> <p>В химическом отношении ионные гидриды ведут себя, как основные соединения:</p> $\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$ <p style="text-align: center;">основание      кислота Льюиса      Льюиса (акцептор протона) (донор протона)</p> <p><b>Ковалентные гидриды.</b> Взаимодействуя с неметаллами и слабоэлектроположительными металлами III – VII групп, водород образует гидриды, обладающие характерными свойствами ковалентных соединений. Эти гидриды состоят из молекул, удерживаемых в твердом и жидком веществе вандерваальсовыми силами или водородными связями. При перемещении вдоль периода кислотно-основные характеристики гидридов изменяются от нейтральных к основным и затем к кислотным. Например, в 3 периоде:</p> $\text{SiH}_4 \longrightarrow \text{PH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{HCl}$ <p style="text-align: center;">Силан                      Фосфин                      Сероводород                      Хлороводород (нейтральный)    (слабоосновной)    (слабокислый)    (сильнокислый)</p> <p><b>Комплексные гидриды.</b> Так называются соединения, содержащие гидрид-ионы, координированные с ионами металла. Важнейшими из них являются тетрагидридоалюминат (III) лития <math>\text{Li}[\text{AlH}_4]</math> (алюмогидрид лития) и тетрагидридоборат (III) натрия <math>\text{Na}[\text{BH}_4]</math> (боргидрид натрия). Алюмогидрид лития получают по реакции:</p> $4\text{LiH} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Li}[\text{AlH}_4] + 3\text{LiCl}$ <p>Различие в химической природе гидридов можно легко установить по их поведению при гидролизе. Характерной особенностью гидролиза гидридов является выделение водорода:</p> $\text{KH}^{-1} + \text{HON}^{+1} = \text{KOH} + \text{H}_2^0$ <p style="text-align: center;">основный</p>



кислотный

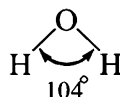
За счет выделения водорода гидролиз протекает полностью и необратимо ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ). При этом основные гидриды образуют щелочь, а кислотные – кислоту. Стандартный потенциал системы  $\text{E}^0_{1/2} \text{H}_2/\text{H}^-$  равен  $-2,5\text{В}$ . Следовательно, ион  $\text{H}^-$  – один из самых сильных восстановителей. Поэтому как ионные, так и ковалентные гидриды – сильные восстановители.

## 10.2. Соединения водорода

### Вода

#### Структура воды

Вода – ковалентное молекулярное соединение. В каждой ее молекуле атом кислорода имеет две неподеленные пары электронов. Это объясняет изогнутую структуру молекулы воды с тетраэдрическим углом между связями:



Способность воды хорошо растворять многие вещества обусловлена полярностью ее молекул. Молекула воды обладает сравнительно большим дипольным моментом. Поэтому при растворении в ней ионных веществ молекулы воды ориентируются вокруг ионов, т.е. гидратируют их. Растворимость ковалентных соединений в воде зависит от их способности образовывать водородные связи с молекулами воды.

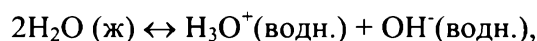
#### Физические свойства

Вода представляет собой прозрачную жидкость, обладающую целым рядом аномальных физических свойств. Вода имеет аномально высокие температуры замерзания и кипения, а также поверхностное натяжение. Редкой особенностью воды является то, что ее плотность в жидком состоянии при  $4^\circ\text{C}$  больше плотности льда. Поэтому лед плавает на поверхности воды.

Эти аномальные свойства воды объясняются существованием в ней водородных связей, которые связывают между собой молекулы как в жидком, так и в твердом состоянии. При температуре от  $0$  до  $100^\circ\text{C}$  – жидкость. При температуре ниже  $0^\circ\text{C}$  – твердое вещество (лед). При температуре выше  $100^\circ\text{C}$  – газ (пар).

#### Химические свойства воды

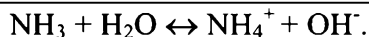
**Кисотно-основные реакции.** Вода обладает амфотерными свойствами. Она может выступать как в роли кислоты, так и в роли основания. Ее амфотерные свойства обусловлены способностью воды к самоионизации:



это позволяет воде быть, с одной стороны, акцептором протона:



а с другой стороны – донором протона:

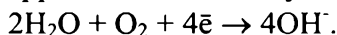


**Окисление и восстановление.**

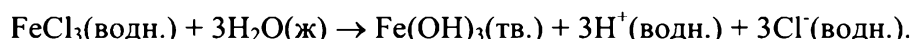
*Вода – восстановитель:*

1. Реакции с активными металлами, неметаллами:  $2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{OH}^-(\text{водн.}) + \text{H}_2(\text{г})$ .
2. В биохимических процессах:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$ .

*Вода – окислитель:* в процессах коррозии вода действует как окислитель:



**Гидролиз.** Гидролиз представляет собой реакцию какого-либо иона или молекулы с водой:



**Гидратация.** Молекулы воды способны сольватировать как катионы, так и анионы. Этот процесс называется гидратацией. Гидратная вода в кристаллах солей называется кристаллизационной водой.

**Применение**

Металлические гидриды используются как восстановители для получения покрытия из соответствующего металла, а также для получения металлов в виде порошка. Например, Ti или V насыщают водородом, образовавшийся хрупкий гидрид растирают в порошок и нагревают в вакууме, в результате чего получают порошок металла. Вследствие пластичности чистых металлов получить их порошки простым растиранием металлов не удастся. Гидриды используют также в реакциях гидрирования, синтеза многих соединений d и f-элементов. Гидрид титана применяется в качестве "хранилища" водорода.

Водород широко используется в химической промышленности для синтеза аммиака, метанола, хлорида водорода, для гидрогенизации твердого и жидкого топлива, жиров и т.д. В смеси с CO (в виде водяного газа) применяется как топливо. При горении водорода в кислороде возникает высокая температура (до  $2600^\circ\text{C}$ ), позволяющая сваривать и разрезать тугоплавкие металлы, кварц и пр. Жидкий водород используют как одно из наиболее эффективных реактивных топлив. В атомной энергетике для осуществления ядерных реакций синтеза гелия имеют большое значение изотопы водорода – тритий и дейтерий.

**Контрольные вопросы и упражнения**

1. Какие химические свойства водорода позволяют относить его к IA, и к VIIA-подгруппам Периодической системы?
2. Пользуясь представлениями методов валентных связей и молекулярных орбиталей, объясните, почему молекула водорода состоит из двух атомов, а не из трех.
3. Вычислите pH растворов соляной и уксусной кислот, концентрации которых равны 0,1 моль/л.
4. К 0,1 М раствору уксусной кислоты прибавили 0,2 М ацетата натрия. Определите концентрацию ионов водорода в растворе, если константа диссоциации уксусной кислоты равна  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода?
5. Чем объяснить отличие валентного угла в молекуле воды ( $104,5^\circ$ ) от  $90^\circ$ ?

## Глава 11. ЭЛЕМЕНТЫ VIIA-ПОДГРУППЫ

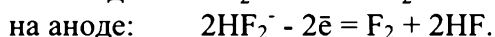
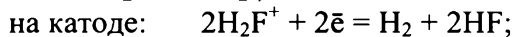
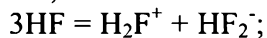
### 11.1. Галогены. Общая характеристика элементов

В подгруппу галогенов входят фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At. Основные свойства галогенов приведены ниже:

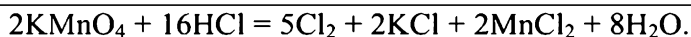
Свойства	F	Cl	Br	I
Строение внешнего электронного слоя	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$
Атомный радиус, нм	0,064	0,099	0,114	0,133
Ионный радиус, нм	0,133	0,181	0,196	0,220
Атомная полярисзуемость, нм <sup>3</sup>	0,4	2,3	3,3	5,1
Длина связи в F <sub>2</sub> , нм	0,142	0,199	0,228	0,267
увеличивается →				
<b>Галогены. Общая характеристика элементов</b>	17,423	12,97	11,81	10,45
В подгруппу галогенов входят фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At. Основные свойства галогенов приведены ниже:				
Энергия ионизации, эВ $\Xi^0 \rightarrow \Xi^+ + e^-$	339,13	355,88	330,76	301,67
Сродство к электрону	-1; 0	-1; 0; +1; +3; +5; +7	-1; 0; +1; +3; +5; +7	-1; 0; +1; +3; +5; +7
Степени окисления	-1; 0	-1; 0; +1; +3; +5; +7	-1; 0; +1; +3; +5; +7	-1; 0; +1; +3; +5; +7
ОЭО	3,9	3,1	2,9	2,6
→ уменьшается				
$\Delta H_{\text{дисс.}} F_2$ , кДж/моль	159,1	242,8	192,6	150,7
↘ ↗				
Простые вещества F <sub>2</sub> :				
Т.пл., °С	-220,6	-100,9	-7,2	113,5
Т.кип., °С	-187,7	-34,2	58,8	184,5
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,3	1,9	3,4	4,4
→ увеличивается				

#### Получение

**F<sub>2</sub>:** Свободный фтор получают электролизом смеси HF + KF. Электролизу подвергается HF, а KF обеспечивает электрическую проводимость расплава:



**Cl<sub>2</sub>:** Электролиз концентрированных водных растворов NaCl (в технике). В лаборатории хлор получают из концентрированной HCl:



**Br<sub>2</sub>:** Получают бром из морской воды, рапы соляных озер и подземных рассолов окислением бромидов хлором с последующей отгонкой брома с водяным паром и воздухом.

**I<sub>2</sub>:** Иод получают из буровых вод окисление иодидов хлором или нитратом натрия.

#### Физические свойства

**Фтор** – светло-желтый газ с резким специфическим запахом, растворим в жидком HF. Твердый фтор ниже температуры -228°C имеет моноклинную структуру, а выше этой температуры – кубическую молекулярную решетку.

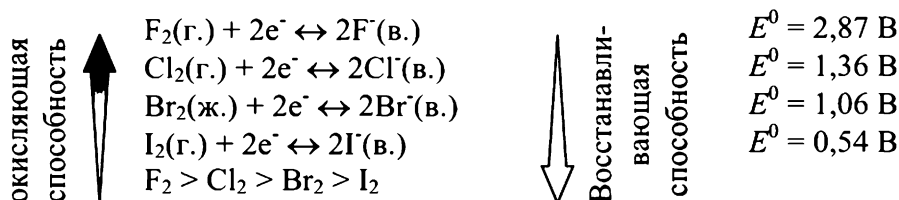
**Хлор** – желто-зеленый ядовитый газ с резким раздражающим запахом.

**Бром** – темно-красная жидкость, а его пар – желто-бурого цвета с резким запахом.

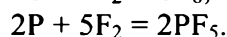
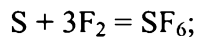
**Иод** – черно-серое твердое вещество с металлическим блеском, характеризующееся ромбической молекулярной решеткой. Иод легко возгоняется, образуя фиолетовые пары, состоящие из молекул I<sub>2</sub>.

#### Химические свойства

Все галогены являются окислителями; их окисляющая способность снижается при перемещении по группе периодической системы элементов сверху вниз:



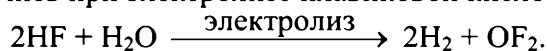
**F<sub>2</sub>:** Фтор химически взаимодействует почти со всеми простыми веществами:



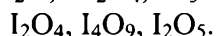
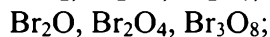
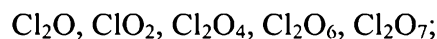
Фтор окисляет даже благородные газы:  $\text{Xe} + 2\text{F}_2 = \text{XeF}_4$ .

Непосредственно фтор не взаимодействует лишь с гелием, неоном и аргоном.

С кислородом фтор образует несколько соединений. Наиболее устойчив дифторид кислорода. Его можно получить при электролизе плавиковой кислоты (HF):



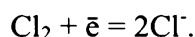
*Фтор не образует высших оксидов, поскольку он имеет ковалентность, равную 1, но остальные галогены образуют большое число оксидов, ковалентности которых, соответственно, равны 1, 3, 5, 7*



*Эти соединения обладают сильной окислительной способностью, но некоторые из них весьма устойчивы.*

Оксиды  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  и  $\text{I}_2\text{O}_5$  являются ангидридами кислот  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HIO}_3$ , соответственно.

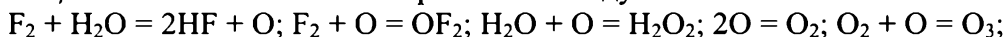
**Cl<sub>2</sub>:** Хлор – активный окислитель:



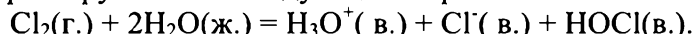
Он энергично реагирует с металлами и большинством неметаллов (за исключением O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и благородных газов), легко окисляет многие сложные соединения. Восстановительные свойства хлор проявляет лишь при взаимодействии со фтором.

### Кисотно-основные реакции

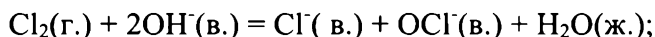
1. Реакции галогенов с водой. Фтор окисляет воду:



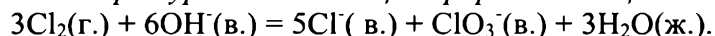
остальные галогены реагируют с ней следующим образом:



2. Реакции галогенов со щелочами. Галогены диспропорционируют в реакциях со щелочами, продукты реакции зависят от условий протекания: при пониженной температуре и разбавленной щелочи:

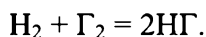


при повышенной температуре и более концентрированной щелочи:



## 11.2. Соединения галогенов

**Степень окисления (-1).** Фтор, хлор, бром и йод непосредственно взаимодействуют с водородом, образуя галогеноводороды:



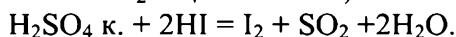
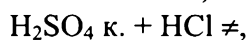
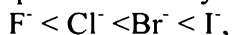
С водородом галогены образуют устойчивые ковалентные соединения – галогеноводороды. Все HГ – восстановители (за счет Г<sup>-</sup>). Если для F единственной ненулевой степенью окисления является -1 из-за отсутствия d-орбитали, то для остальных галогенов она лишь наиболее устойчивая.

Водные растворы HF – слабая кислота ( $K_a = 5,6 \cdot 10^{-4}$ ) за счет ассоциации молекул с образованием водородных связей, а HCl, HBr и HI – сильные кислоты. Сила этих кислот увеличивается при перемещении по группе периодической системы сверху вниз из-за снижения прочности связи между атомами водорода и галогена:



В ряду: **HF – HCl – HBr – HI:**

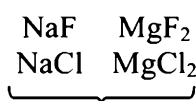
1. электрический момент диполя уменьшается, но поляризуемость молекул увеличивается;
2. температуры плавления и кипения повышаются;
3. сила кислот возрастает, что связано с уменьшением в этом ряду прочности связи H–Г;
4. устойчивость молекул снижается, что связано с увеличением межъядерного расстояния и уменьшением энергии связи;
5. восстановительная способность возрастает из-за увеличения ионного радиуса:



Соли галогеноводородных кислот называются галогенидами. Свойства этих солей довольно разнообразны и зависят от природы металла и степени его окисления.

В соответствии с закономерным изменением характера элементов по периодам и группам периодической системы закономерно изменяются и свойства галогенов, например:

Основно-кислотная  
природа:



основная



амфотерная



кислотная



Характер химической связи, а следовательно, и свойства хлоридов, как фторидов, закономерно изменяются по группам и периодам.

### Кислородсодержащие кислоты

Степень окисления	Формула кислоты	Название	
		Кислоты	Соли
+1	$HClO, HBrO, HIO$ $H-\ddot{O}-\overset{..}{\underset{..}{\overset{..}{O}}}-\overset{..}{\underset{..}{\overset{..}{\Gamma}}}$	Галогено <u>ватистая</u> хлор <u>новатистая</u> , бром- <u>новатистая</u> , йод <u>нова-</u> <u>тистая</u>	Гипогалогенит гипохлорит, гипобромит, гипойодит
+3	$HClO_2$ $H-\ddot{O}-\overset{..}{\underset{..}{\overset{..}{O}}}-\overset{..}{\underset{..}{\overset{..}{\Gamma}}}=\overset{..}{\underset{..}{\overset{..}{O}}}$	Хлор <u>истая</u>	Хлорит
+5	$HClO_3, HBrO_3, HIO_3$ $H-\ddot{O}-\overset{..}{\underset{..}{\overset{..}{O}}}-\overset{..}{\underset{..}{\overset{..}{\Gamma}}}=\overset{..}{\underset{..}{\overset{..}{O}}}$	Галогено <u>ватая</u> хлор <u>новатая</u> , бром <u>новатая</u> , йод <u>новатая</u>	Галогенат хлорат, бромат, йодат
+7	$HClO_4, HBrO_4, HIO_4$ $H-\ddot{O}-\overset{..}{\underset{..}{\overset{..}{O}}}-\overset{..}{\underset{..}{\overset{..}{\Gamma}}}=\overset{..}{\underset{..}{\overset{..}{O}}}$	Галоген <u>ная</u> хлор <u>ная</u> , бром <u>ная</u> , йод <u>ная</u>	Пергалогенат перхлорат, пербромат, перйодат

+1    +3    +5    +7  
В ряду  $HClO; HClO_2; HClO_3; HClO_4$ :  
→

1. По мере увеличения степени окисления хлора устойчивость аниона увеличивается. Это объясняется тем, что при переходе от  $ClO^-$  к  $ClO_4^-$  увеличивается число электронов, принимающих участие в образовании  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей.

2. Окислительная активность уменьшается.

3. Сила кислот возрастает.

4. Возрастает роль  $\pi$ -связывания, вследствие этого закономерно уменьшается  $d_{Cl-O}$  и увеличивается прочность связи кислорода с хлором.

*Применение соединений хлора многообразно:*

- растворители для сухой чистки тканей почти всегда изготавливают на основе хлорпроизводных веществ, в частности, для этих целей используется 1,1,1-трихлорэтан;

- один из первых примененных в медицинской практике анестетиков – хлороформ, и многие другие вещества аналогичного использования тоже представляют хлорсодержащие органические соединения;

- гербициды, известные по аббревиатурам, например 2,4-Д, относятся к хлорсодержащим веществам и уничтожают широколиственные растения;

- инсектициды, из которых наиболее известен ДДТ, тоже хлорпроизводные органические вещества. Однако они растворимы в жирах и, следовательно, накапливаются в тканях тела теплокровных организмов и могут включаться в пищевые цепи;

- соединения серебра с галогенами светочувствительны и способны вступать в фотохимические реакции, поэтому они применяются для изготовления фотоматериалов.

### Применение

Широкое применение фтора началось в связи с работами по разделению изотопов урана (в виде  $^{235}\text{UF}_6$  и  $^{238}\text{UF}_6$ ) диффузионным методом. В настоящее время фтор широко применяется для синтеза различных хладагентов и полимерных материалов – фторопластов, отличающихся высокой химической стойкостью. Жидкий фтор и ряд его соединений применяют в качестве окислителей ракетного топлива.

Хлор применяют для стерилизации питьевой воды, широко используют в качестве окислителя в самых разнообразных отраслях химической промышленности. Важна его роль в металлургии цветных металлов.

Соединения брома и иода в основном применяются в производстве лекарств, для синтезов и в химическом анализе.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Исходя из строения атомов галогенов, укажите, какие валентные состояния характерны для фтора, хлора, брома, йода.
2. Напишите уравнения реакций взаимодействия галогенов с водой и растворами щелочей (холодными и горячими).
3. Укажите способы получения галогеноводородов. Почему их нельзя получать способами, применяемыми для получения HCl?
4. Сколько литров хлороводорода получится при взаимодействии 80 л  $\text{Cl}_2$  и 120 л  $\text{H}_2$  (при н.у.)?
5. Закончите уравнения реакций:
  - а)  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
  - б)  $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$
  - в)  $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow$
  - г)  $\text{KBr} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
6. Сколько хлороводорода растворено в 3 л 20%-го раствора соляной кислоты?

## Глава 12. ЭЛЕМЕНТЫ VIA-ПОДГРУППЫ

### 12.1. Общая характеристика элементов

К р-элементам VIA-подгруппы периодической системы относятся типические элементы – кислород (O), сера (S) и элементы подгруппы селена – селен (Se), теллур (Te), полоний (Po). Элементы VIA-подгруппы имеют электронную конфигурацию  $ns^2np^4$ .

Некоторые свойства элементов VIA-подгруппы приведены ниже:

Свойства	O	S	Se	Te	Po
Строение внешнего электронного слоя	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$
Атомный радиус, нм	0,066	0,104	0,117 увеличивается	0,137	–
Ионный радиус, нм	0,140	0,184	0,198 увеличивается	0,221	–
Потенциал ионизации, В $I_1: Me \rightarrow Me^+ + e^-$	13,61	10,36	9,75 уменьшается	9,01	8,43
Степень окисления	-2, 0	-2, 0, +2, +4, +6	-2, 0, +2, +4, +6	-2, 0, +2, +4, +6	-2, 0, +2, +4, +6
Простое вещество: Т. пл., °C	-218,8	112,8	220,0	450,0	254,0
Т. кип., °C	-183,0	444,6	685,0	990,0	962,0
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,27 (тв.)	2,06 (ромб.)	4,80 (гекс.)	6,24 (гекс.)	9,3
$E^0(\text{Э}^0/\text{Э}^{2-})$ , В	–	-0,48	-0,92	-1,143	

В ряду  $O - S - Se - Te - Po$

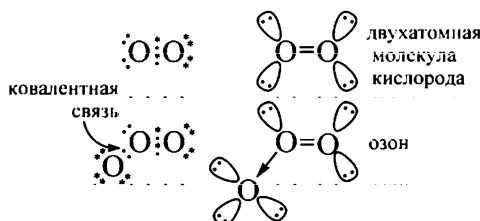
наблюдается:

- ослабление неметаллических и появление металлических свойств, которое обусловлено увеличением радиусов атомов и уменьшением энергии ионизации;
- возрастание восстановительной активности;
- уменьшение сродства к водороду;
- увеличение сродства к кислороду;
- снижение окислительной активности.

## 12.2. Кислород

### Общая характеристика элемента

Кислород расположен в VI группе периодической системы элементов, следовательно, на внешней электронной оболочке его атома 6 электронов:  $2s^2 2p^4$ . Характерные степени окисления –2, реже –1 и +2, состояние  $O^{2-}$  считается устойчивым. Кислород является ковалентно связанным молекулярным газом. Он существует в виде двухатомных ( $O_2$ ) и трехатомных ( $O_3$ ) молекул.



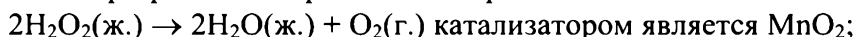
### В природе

Кислород – самый распространенный элемент в земной коре и природных водах, встречается в свободном и связанном виде. Около 20% воздуха составляет кислород. Входит в состав большинства минералов и горных пород (алюмосиликаты, песок, глины, песчаники и др.), свободный кислород содержится в воздухе ( $\approx 1,1 \cdot 10^{15}$  т).

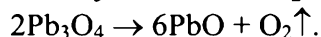
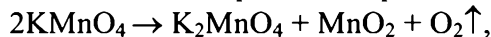
### Получение

Для получения кислорода в лабораторных условиях используется несколько методов:

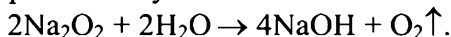
1. Каталитическое разряжение пероксида водорода:



2. Термическое разложение богатых кислородом соединений, например, перманганата (VII) калия, хлората калия или тетраоксида трисвинца:



3. Действие пероксида натрия на воду:



4. Электролиз водных растворов кислот и щелочей:



В промышленности кислород получают из жидкого воздуха ( $t_{кип} = -183^\circ C$ ) электролизом воды.

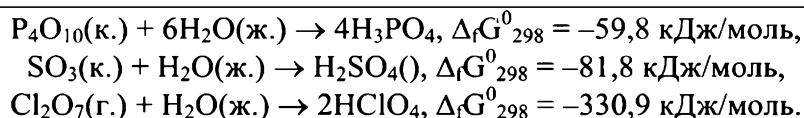
### Физические свойства

$O_2$  – газ без цвета, вкуса и запаха, немного тяжелее воздуха. В воде малорастворим. При температуре  $183^\circ C$  и давлении 101325 Па – переходит в жидкое состояние. Вследствие плохой деформируемости электронной оболочки кислород имеет низкие температуры плавления и кипения.

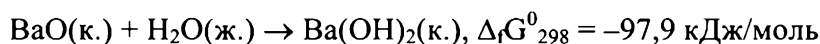
### Химические свойства

По химической активности кислород уступает только фтору. С большинством простых веществ он реагирует непосредственно, за исключением галогенов, благородных газов, платины и золота.

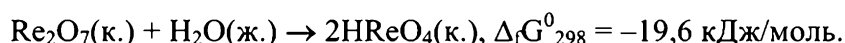
**Оксиды неметаллов.** Оксиды неметаллов являются кислотообразующими. С повышением степени окисления неметалла в оксидах растет их кислотный характер.



**Оксиды металлов.** С ростом степени окисления металлического элемента возрастает ковалентный вклад в химическую связь. По отношению к воде оксиды металлов могут быть основными, например:



или кислотными:

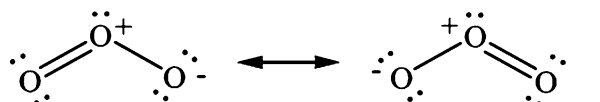


**Пероксиды** – это оксиды, в которых имеются связи не только между каким-либо элементом и кислородом, но также между двумя атомами кислорода. Пероксиды – сильные окислители.

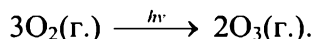
### Озон (трехатомный кислород)

Озон – это аллотропическая модификация кислорода. Это голубой газ, обладающий небольшой растворимостью в воде.

Озон состоит из трехатомных молекул, электронное строение которых можно рассматривать как резонансный гибрид двух нелинейных структур:

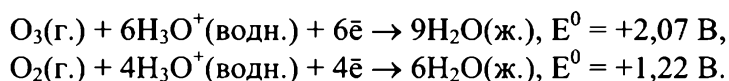


В верхних слоях земной атмосферы озон образуется из кислорода под действием ультрафиолетового солнечного излучения:

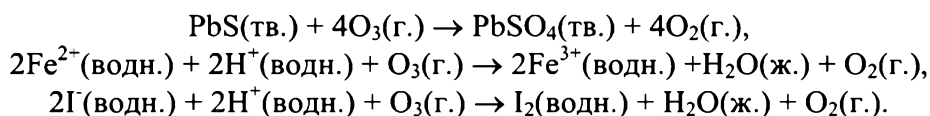


В лабораторных условиях озон можно получить, пропуская кислород сквозь тихий электрический разряд.

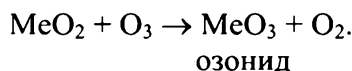
Озон является более сильным окислителем, чем кислород, как это видно по электродным потенциалам следующих реакций:



Озон окисляет многие соединения, например:

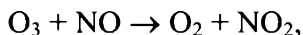
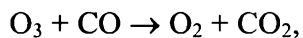


Со щелочными металлами (Na, K, Rb, Cs) образует оранжево-красные озониды:



He реагирует с Au, Cu, Ni, Pt, Sn.

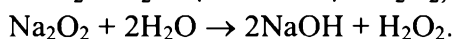
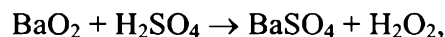
Озоновый слой, играющий роль атмосферного щита от ультрафиолетового излучения, подвергается химическим воздействиям техногенного характера. Тонкому озоновому слою на высоте 18-35 км угрожают многие химические вещества. Атмосферный озон взаимодействует с газообразными загрязнителями, попадающими с вертикальными потоками тропосферы к нижней границе озонового слоя:



Кроме того, озон реагирует с продуктами фотолиза хлор-, фторсодержащих углеводородов (фреонов) и самими углеводородами. Результатами этих процессов являются заметные колебания концентрации озона с тенденцией к опасному снижению.

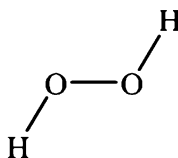
### Пероксид водорода

**Получение.** В лаборатории перекись водорода получают действием разбавленной серной кислоты на пероксид бария при 0°C, а также действием воды на пероксид натрия:



### Физические свойства

$\text{H}_2\text{O}_2$  – бесцветная жидкость, вязкая, тяжелее воды. Молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  – неплоская, следующего строения:

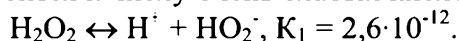


с ковалентной  $\sigma$ -связью O-O на ребре двугранного угла и связями H-O на его плоскостях. Связи -O-O- в молекуле пероксида водорода непрочны, и поэтому пероксид водорода неустойчив.

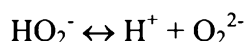
### Химические свойства

1.  $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  (освещение дневным светом).
2.  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – окислитель).
3.  $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}^+$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – восстановитель).
4.  $\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – слабая кислота,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$  – её соли).

Пероксид водорода относится к числу очень слабых кислот



Диссоциация по второй ступени



незначительная, она в водном растворе подавляется ионами водорода, образующимися при диссоциации воды:

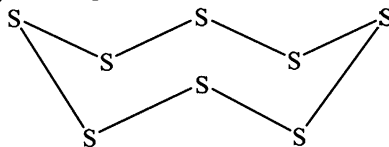


### 12.3. Сера и ее соединения

#### Общая характеристика элемента

Сера находится в 6 группе периодической системы элементов, следовательно, на внешней электронной оболочке ее атома 6 электронов:  $3s^2 3p^4 3d^0$ .

При комнатной температуре сера существует в виде твердого вещества с ковалентными связями. Ее химическая формула –  $S_8$ .



#### В природе

Сера входит в состав различных сульфидных руд:  $FeS_2$  – железный колчедан (пирит),  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  – гипс,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  – глауберова соль.

#### Получение

1)  $H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$ ; 2)  $2SO_2 + 4H_2S = 6S + 4H_2O$ ; 3)  $(NH_4)_2S_5 = (NH_4)_2S + 4S$  (нагрев).

#### Физические свойства

Сера – твердое хрупкое вещество желтого цвета, не растворимое в воде, плохо проводит тепло и электрический ток. Сера образует несколько аллотропических модификаций. При комнатной температуре устойчива ромбическая  $\alpha$ -сера. Она желтого цвета, нерастворима в воде. При  $95,4^\circ C$   $\alpha$ -сера переходит в моноклинную  $\beta$ -серу с температурой плавления  $119,3^\circ C$ .

#### Химические свойства серы

Атомы серы могут образовывать две, четыре или шесть ковалентных связей, т.е. могут существовать в состояниях со степенями окисления +2, +4 и +6, а также в состоянии со степенью окисления –2 в форме сульфидного иона.

##### S – окислитель

$S + 2Na = Na_2S$ , (нагрев), образует анионы  $S^{2-}$

##### S – восстановитель

$S + O_2 = SO_2$ , образует кислотные оксиды

Все соединения серы характеризуются ковалентными связями, за исключением металлических связей в сульфидах, содержащих  $S^{2-}$ -ион.

### Сероводород $H_2S$

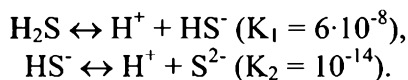
#### Получение

Сероводород обычно получают действием разбавленных кислот на сернистые металлы, например, на сульфид железа:  $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$ .

#### Физические свойства

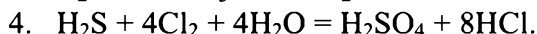
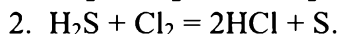
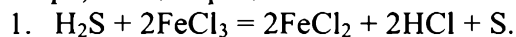
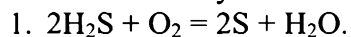
Сероводород – бесцветный газ с запахом тухлых яиц, ядовит. Он немного тяжелее воздуха, сжижается при  $-60,3^\circ C$  и затвердевает при  $-85,6^\circ C$ . При  $20^\circ C$  один объем воды растворяет 2,5 объема сероводорода. Раствор сероводорода в воде называется сероводородной водой, который обладает свойствами кислоты.

$H_2S$  – слабая двухосновная кислота. Она диссоциирует ступенчато и в основном по первой ступени:





**Химические свойства:** сероводород – сильный восстановитель. При действии сильных окислителей он окисляется до диоксида серы или до серной кислоты; глубина окисления зависит от условий: температуры, pH раствора, концентрации окислителя:



Соли:

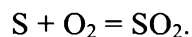
Сульфиды нерастворимы в воде кроме сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов, имеют разные окраски, которые используются в качественном анализе. ZnS (белый), CdS (желтый), PbS, CuS, FeS (черные осадки)

Гидросульфиды (растворимы в воде)

### Оксид серы (+4)

#### Получение

При сжигании серы на воздухе образуется диоксид серы (сернистый газ), обладающий резким запахом



В технике диоксид серы получают при окислительном обжиге сульфидов металлов, а в лаборатории – действием концентрированной серной кислоты на медь:



**Физические свойства:**  $\text{SO}_2$  – сернистый газ – бесцветный газ с резким запахом.

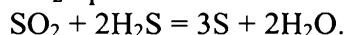
**Химические свойства:**  $\text{SO}_2$  – кислотный оксид полярные молекулы  $\text{SO}_2$  хорошо растворяются в воде:



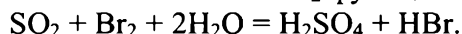
Соли сернистой кислоты – сульфиты и гидросульфиты получают взаимодействием  $\text{SO}_2$  с щелочами:



С сильными восстановителями  $\text{SO}_2$  проявляет окислительные свойства:



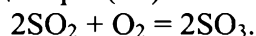
В силу нестабильности степени окисления +4  $\text{SO}_2$  функционирует как восстановитель:



### Оксид серы (+6)

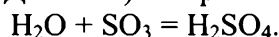
#### Получение

При повышенной температуре и в присутствии катализатора оксид серы (+4) окисляется кислородом с образованием оксида серы (+6):



**Физические свойства:**  $\text{SO}_3$  – бесцветная жидкость, при температуре ниже  $-175^\circ\text{C}$  затвердевает. В парообразном состоянии триоксид  $\text{SO}_3$  существует в виде молекул с атомом серы в центре правильного треугольника ( $\text{sp}^2$ -гибридизация). В жидком состоянии триоксид серы представлен тримерами. В них атом серы находится в состоянии  $\text{sp}^3$ -гибридизации и образует тетраэдры. Тетраэдры между собой связаны мостиковыми атомами кислорода.

**Химические свойства:**  $\text{SO}_3$  – кислотный оксид, растворение в воде сопровождается выделением теплоты ( $\Delta H_{298}^\circ = -62,7$  кДж/моль) и образованием серной кислоты:



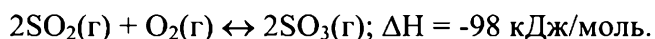
## Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$

### Производство серной кислоты

В природе сера находится как в элементарной форме, так и в связанном состоянии – сульфидах. Ее добывают, переплавляют и сжигают в печах с образованием оксида серы (IV):



Диоксид серы смешивают с воздухом и пропускают через нагретый катализатор – оксид ванадия (V). Диоксид серы взаимодействует с воздухом.



Условия: температура –  $450^\circ\text{C}$ , давление – 2-3 атм., катализатор –  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Эта реакция – экзотермическая и протекает с выделением большого количества тепла. Для предотвращения разложения катализатора при высокой температуре и сдвига равновесия в левую часть уравнения производят охлаждение. Когда из исходных компонентов образовалось приблизительно 60% триоксида серы, газовую смесь снова пропускают через катализатор. После трех циклов почти весь диоксид серы превращается в триоксид серы.

Триоксид серы затем гидролизуется в присутствии серной кислоты, образуя олеум –  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ :



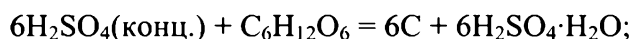
### Физические свойства

Безводная серная кислота представляет собой бесцветную вязкую маслянистую жидкость с высокой плотностью ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) и температурой плавления  $+16^\circ\text{C}$ .

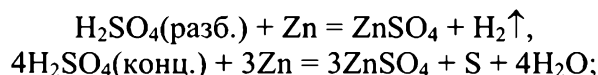
### Химические свойства

Концентрированная серная кислота является сильным окислителем и водоотнимающим агентом:

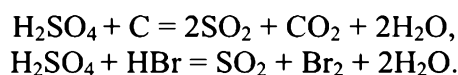
1. обугливает углеводы



2. с металлами (стоящими до водорода в ряду напряжения металлов)



3. действуя как окислитель, серная кислота восстанавливается до сернистого газа ( $\text{SO}_2$ ), а с сильными восстановителями – до элементарной серы:



### Применение серной кислоты

Серная кислота широко используется в народном хозяйстве, но наиболее важные аспекты ее применения – это производство:

1. удобрений;
2. детергентов;
3. красок и пигментов;
4. волокон и пластиков.

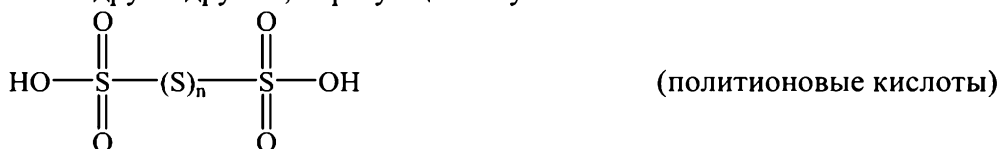
### Соли серной кислоты

Сульфаты	Гидросульфаты
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (недостаток щелочи)

**Растворимость и образование осадков.** Все сульфаты, за исключением сульфатов бария, кальция и свинца, растворимы. Тестом на сульфат-ион являются ионы бария, при взаимодействии с которыми образуется осадок белого цвета.

### Политионовые кислоты

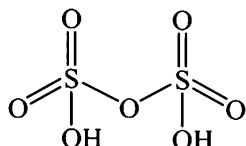
Общая формула политионовых кислот –  $\text{H}_2(\text{S})_n\text{O}_6$ , где  $n = 2 \div 6$ . Атомы серы в этих кислотах связаны друг с другом, образуя цепочку:



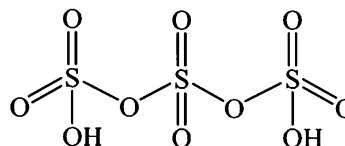
В водных растворах политионовые кислоты сильно диссоциированы, но сами по себе они малоустойчивы и гидролитически разлагаются с образованием серной кислоты, сернистой кислоты и серы.

### Полисерные кислоты

Серная кислота очень легко растворяет оксид серы (VI) в любых соотношениях. При этом образуется ряд полисерных кислот общей формулы  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$ . Строение полисерных кислот:



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  – дисерная кислота



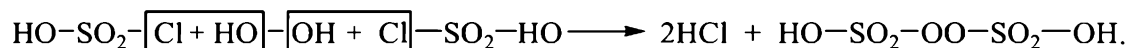
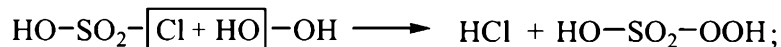
$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  – трисерная кислота

Смесь полисерных кислот с серной кислотой – густая маслянистая жидкость (олеум).

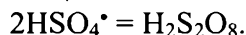
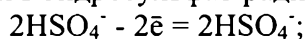
## Пероксосоединения серы

### Получение

1. Взаимодействием хлорсульфоновой кислоты с пероксидом водорода получают пероксо-серные кислоты:



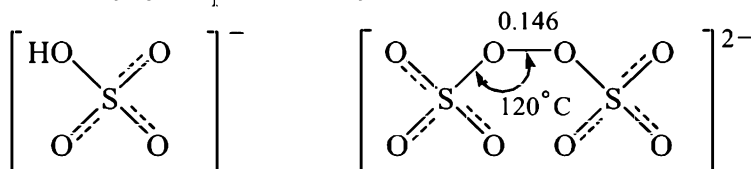
2.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в технике получают анодным окислением гидросульфат-аниона. Сначала на аноде гидросульфат-ион превращается в гидросульфат-радикал, который димеризуется:



### Физические свойства

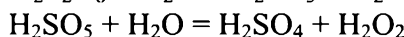
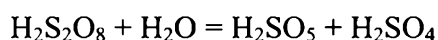
$\text{H}_2\text{SO}_5$  (пероксомоносерная или кислота Каро) и  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (пероксосерная или динадсерная кислота) представляют собой бесцветные гигроскопичные кристаллы.

Химическое строение анионов пероксокислот:



### Химические свойства

Обе кислоты бурно реагируют с водой:

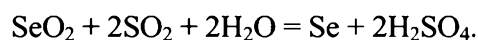


Пероксосерные кислоты и их соли – пероксосульфаты – сильные окислители.

## 12.4. Подгруппа селена

**В природе:** содержание селена и теллура в земной коре в массовых долях в % оценивается как  $6 \cdot 10^{-5}$  (Se) и  $1 \cdot 10^{-6}$  (Te). Сопутствуют сульфидным минералам меди, цинка, свинца.

**Получение:** из отходов цветной металлургии и сернокислотной промышленности:



Se
Te
Po

### Физические свойства

Селен образует три аллотропных модификации. Серый и черный селен состоят из спиральных цепей  $\text{Se}_\infty$  и обладают полупроводниковыми свойствами. Красный селен (структура построена из колец  $\text{Se}_8$ ) – диэлектрик.

Теллур известен в аморфной и в полупроводниковой форме, имеющей серебристо-белый блеск.

$ns^2np^4nd^0$  – электронная конфигурация

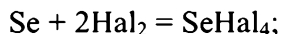
**Валентность:** II, IV, VI

**Степени окисления:** -2; 0; +2; +4; +6

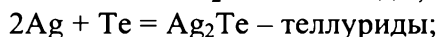
**Координационные числа:** 4, 6, 8

### Химические свойства

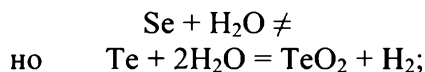
1) характерные степени окисления -2; +4; +6. Селен и теллур взаимодействуют с галогенами, кислородом:



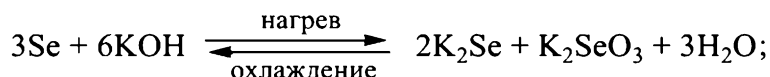
2) селен и теллур взаимодействуют с металлами:



3) с водой:



4) со щелочами



5) с разбавленными кислотами окислителями селен не реагирует.

## 12.5. Соединения селена, теллура и полония

### Водородные соединения (гидриды)

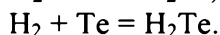
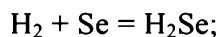
#### Общая характеристика

В ряду:  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te} - \text{H}_2\text{Po}$  наблюдается:

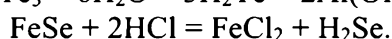
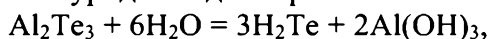
- возрастание ионных радиусов  $\text{E}^{2-}$ , вследствие этого увеличивается длина и уменьшается энергия связи  $\text{E}-\text{H}$ ;
- уменьшение устойчивости гидридов;
- возрастание силы кислот;
- увеличение восстановительной активности.

#### Получение

1. Синтез из простых веществ:



2. Разложение селенидов и теллуридов водой и разбавленными кислотами:



#### Физические свойства

$\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{H}_2\text{Po}$  – бесцветные газы с неприятным запахом, ядовиты.

### Кислородные соединения

В ряду:  $\text{SO}_2 - \text{SeO}_2 - \text{TeO}_2 - \text{PoO}_2$  наблюдается:

- ослабление кислотных свойств;
- уменьшение растворимости в воде.

#### Физические свойства

$\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  – твердые полимерные вещества.  $\text{SeO}_2$  имеет цепочечную структуру ( $\text{sp}^3$ -гибридизация),  $\text{TeO}_2$  кристаллизуется в координационной решетке рутила.

#### Химические свойства

1.  $\text{SeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$  хорошо растворяются в щелочах:  
$$\text{SeO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \text{ (селенит натрия).}$$
2. При растворении в воде  $\text{SeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$  образуются кислоты:  $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3$ .

#### Селен- и теллурсодержащие кислоты

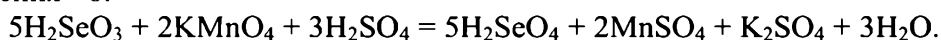
Se и Te в степени окисления +4;  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  – селенистая и теллуристая кислоты.

#### Физические свойства

$\text{H}_2\text{SeO}_3$  – белое гигроскопичное вещество;  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  склонна к полимеризации ( $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ).

#### Химические свойства

$\text{H}_2\text{SeO}_3$  и  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  – сильные окислители. Однако более сильные окислители переводят соединения селена и теллура из степени окисления +4 в производные этих элементов в степени окисления +6:



В ряду  $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{TeO}_3$  сила кислот падает.

#### Применение

Сера применяется в производстве серной кислоты, для вулканизации каучука как инсектицидов в сельском хозяйстве и т.д.

Также широкое применение имеют соединения серы. Диоксид серы применяют для получения серной кислоты, а также в бумажном и текстильном производствах в качестве отбеливающего средства, для консервирования плодов и др. Жидкий  $\text{SO}_2$  используют в качестве неводного растворителя для проведения различных синтезов. Для этой же цели используют оксодихлорид серы ((IV)  $\text{SOCl}_2$ ). Гексафторид серы  $\text{SF}_6$  является диэлектриком, который, благодаря химической инертности и большой молекулярной массе, используют в качестве газообразного изолятора в генераторах высокого напряжения и других электрических приборах.

Пероксосульфаты (VI) – сильные окислители, используются при проведении химического анализа и синтеза. Пероксосерные кислоты обугливают бумагу, сахар и даже парафин.

#### Контрольные вопросы и упражнения

1. Молекулярный кислород как окислитель. Термодинамическая устойчивость кислородных соединений.
2. Строение серы, водородные соединения серы.
3. Энергия одинарных связей O–O и S–S соответственно равны 138 и 213 кДж/моль.  
а) как можно объяснить различные энергии связей O–O и S–S и особую склонность серы к образованию гомоцепей?  
б) при каких сочетаниях атомов образуются молекулы серы? Какой тип молекул наиболее устойчив?
4. Составьте структурные формулы и дайте названия соединений следующего ряда:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 - \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6 - \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 - \text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6 - \text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$ .
5. Напишите уравнения реакций взаимодействия элементов подгруппы селена с водой, кислотами и щелочами.

## Глава 13. ЭЛЕМЕНТЫ VA-ПОДГРУППЫ

### 13.1. Общая характеристика элементов

VA-подгруппа периодической системы включает два типических элемента – азот N и фосфор P – и подгруппу мышьяка. Валентная электронная конфигурация  $ns^2np^3$ :

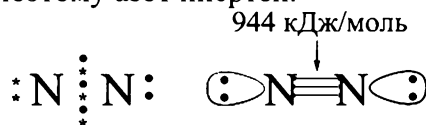
Основные характеристики атомов элементов VA-подгруппы представлены ниже:

Свойства	N	P	As	Sb	Bi
Строение внешнего электронного слоя	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3 3d^0$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$5d^{10} 6s^2 6p^3$
Атомный радиус, нм	0,070	0,110	0,121	0,141	0,146
			→ увеличивается		
Степени окисления	-3,-2,-1 +1,+2,+3, +4,+5	-3,(-2) +1,+3,+4, +5	-3,+3,+5	-3,+3,+5	+3,+5
ОЭО	3,0	2,1	2,0	1,9	1,8
			→ уменьшается		
Потенциал ионизации, В	14,53	10,49	9,82	8,64	7,3
			→ уменьшается		
Простые вещества:					
Т.пл., °C	-210,0	593	817	630,5	271,4
Т.кип., °C	-195,8	429	615	1634	1552
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,808	2,4	5,72	6,7	9,8
			→ увеличивается		

### 13.2. Азот и его соединения

#### Общая характеристика элемента

Азот расположен в 5 группе периодической системы элементов, следовательно, его атом имеет на внешней электронной оболочке 5 электронов. Азот – ковалентно связанный молекулярный газ. Он существует в виде двухатомных ( $O_2$ ) молекул. Тройная связь между атомами азота очень прочна, поэтому азот инертен.



#### В природе

В воздухе в свободном состоянии; в почве в виде соединений; в белковых веществах и органических соединениях.

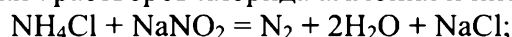
#### Физические свойства

Азот – газ без цвета, запаха и вкуса, чуть легче воздуха, мало растворим в воде. Температура кипения - 196°C.

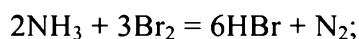
#### Получение

В лаборатории азот получают:

а) нагреванием смеси крепких растворов хлорида аммония и нитрита натрия:

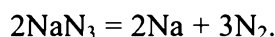


б) окислением аммиака, например, бромом:





в) термическим разложением азидов металлов, например:



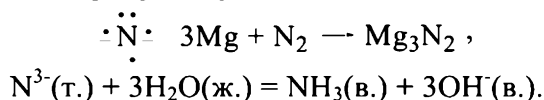
*В промышленности:*

Воздух переводят в жидкое состояние, далее испарением отделяют азот от кислорода.

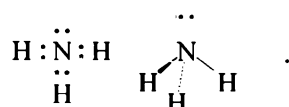
### Химические свойства

Атом азота может:

1. Присоединять 3 электрона, образуя нитрид в реакциях с очень активными металлами. Ион нитрида является сильным основанием.

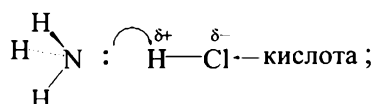


2. 3 поделенных электрона образуют 3 ковалентные связи:

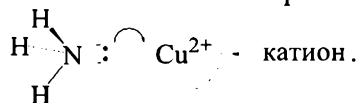


Благодаря оставшейся неподеленной паре электронов азота молекула аммиака имеет следующие свойства:

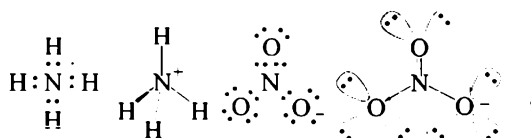
а) основания, когда взаимодействует с атомами водорода со слабым положительным зарядом:



б) лиганда, когда взаимодействует с положительно заряженными ионами металла:

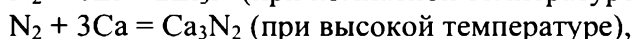


3. Образовывать три связи при помощи общих электронных пар и четвертую связь посредством неподеленной электронной пары:

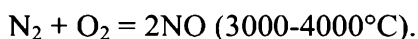


Химическое строение молекулы азота с позиций МВС и ММО характеризуется исключительной прочностью, несравнимой ни с какими другими двухатомными молекулами. И кратность, и порядок связи в молекуле азота равны трем. На разрыхляющих молекулярных орбиталях нет ни одного электрона. Все это является причиной очень большой величины энтальпии диссоциации молекул азота и высокой их термической устойчивости. Поэтому азот не горит и не поддерживает горения других веществ.

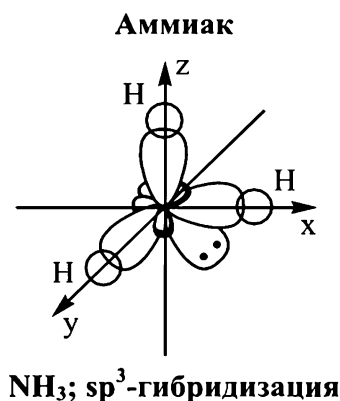
*Азот – окислитель*



*Азот – восстановитель*

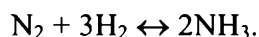


## Водородные соединения азота



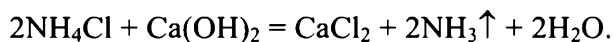
### Получение аммиака

1. В промышленности аммиак получают прямым синтезом из компонентов – простых веществ:



(катализатор – губчатое железо + активатор ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{CuO}$ ))

2. В лаборатории:



(нагревание)

**Применение:** для получения азотной кислоты, солей мочевины, соды, минеральных удобрений.

### Физические свойства

Бесцветный газ с характерным резким запахом, в два раза легче воздуха. Температура кипения –  $33,4^\circ\text{C}$ . Легко сжижается. При температуре  $-78^\circ\text{C}$  аммиак затвердевает.

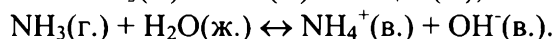
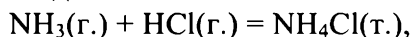
Хорошо растворим в воде, нашатырный спирт – 36%-ый раствор аммиака.

По растворимости в воде аммиак превосходит любой другой газ: при  $0^\circ\text{C}$  один объем воды поглощает 1200 объемов газообразного аммиака; что обусловлено возникновением межмолекулярных водородных связей.

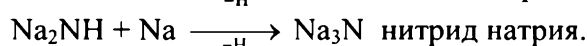
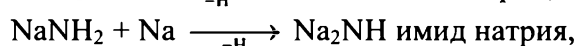
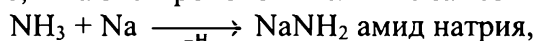
### Химические свойства аммиака

Химические свойства аммиака можно объединить в пять групп и связать с главными характеристиками молекулы аммиака:

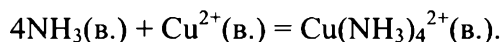
1. Наличие у атомов водорода положительных зарядов и электронной пары у атома азота придает аммиаку способность отщеплять и присоединять протон и проявлять в растворах свойства *амфолита*, подобного воде



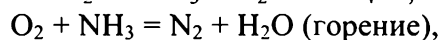
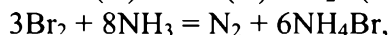
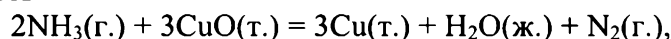
2. Ковалентный характер трех связей N–H предполагает возможность *замещения водорода* и на электроотрицательные, и на электроположительные заместители



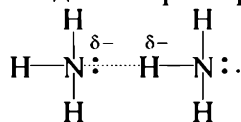
3. Наличие неподеленной электронной пары у атома азота придает аммиаку свойства *N-донорного лиганда*



4. Степень окисления атома азота –3, поэтому аммиак – *слабый восстановитель*. Степень окисления атомов водорода +1 указывает на возможность проявления водородом аммиака окислительных свойств

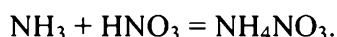


5. Для аммиака и, особенно, его производных характерно образование водородных связей.

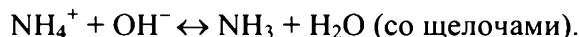


### Соли аммония

*Получение:*



*Качественная реакция на ион аммония:*

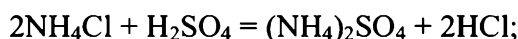


Определяют по запаху аммиака или изменению цвета лакмуса (с красного на синий).

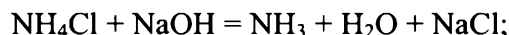
*Химические свойства:*

Реакции взаимодействия солей аммония:

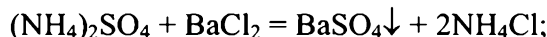
1) с кислотами



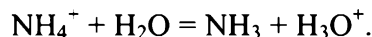
2) со щелочами



3) с солями



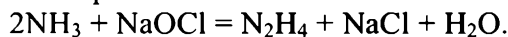
4) гидролиз



### Гидразин $\text{N}_2\text{H}_4$ (-2)

**Физические свойства:** Гидразин, или диамид, представляет собой бесцветную, легко испаряющуюся, токсичную жидкость с высокой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon = 52$  при  $25^\circ\text{C}$ ). Гидразин, подобно аммиаку, является хорошим ионизирующим растворителем.

**Получение:** Гидразин получают при осторожном окислении аммиака мягким окислителем, например, гипохлоритом натрия:



**Химические свойства:** По химическим свойствам гидразин во многом похож на аммиак. В водных растворах гидразина также возникают водородные связи, как и в случае аммиака. При взаимодействии гидразина с одной молекулой воды с участием водородной связи образуется катион  $[\text{N}_2\text{H}_5]^+$ , а с двумя –  $[\text{N}_2\text{H}_6]^{2+}$ .

### Гидроксиламин $\text{NH}_2\text{OH}$ (-1)

**Физические свойства:** Гидроксиламин – бесцветные кристаллы ( $T_{\text{пл}} = 33^\circ\text{C}$ ), термически нестойкие, выше  $100^\circ\text{C}$  взрываются. Водные растворы гидроксиламина более устойчивы.

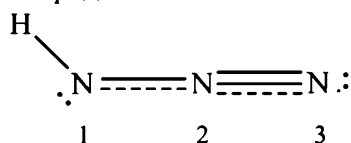
**Получение:** Гидроксиламин получают при восстановлении раствора азотной кислоты атомарным водородом:



**Химические свойства:** Поскольку атом азота в гидроксилamine имеет степень окисления  $-1$ , он может функционировать и как окислитель, и как восстановитель. Но для него более характерны восстановительные свойства, особенно, в щелочной среде.

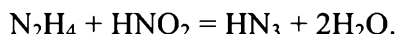
### Азид водорода $\text{HN}_3$ ( $-1/3$ )

Среди водородных соединений азота наименьшая отрицательная степень окисления азота представлена в азиде водорода  $\text{HN}_3$ . Необычная степень окисления обусловлена структурной неравноценностью атомов азота в этом веществе. С позиций МВС эта структурная неравноценность может быть представлена схемой:

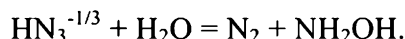


Главное в этой схеме – делокализация  $\pi$ -связей вдоль прямой, соединяющей атомы азота.

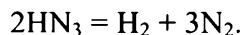
**Получение:** Водный раствор  $\text{HN}_3$  называется азотистоводородной кислотой. Она получается окислением гидразина азотистой кислотой:



**Химические свойства:** По силе азотистоводородная кислота приближается к уксусной. В разбавленных растворах она диспропорционирует:

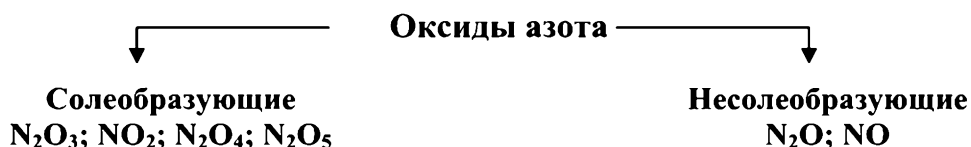
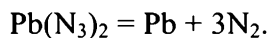


В безводном состоянии она может взорваться не только при нагревании, но и от сотрясения:



Соли азотистоводородной кислоты – азиды – по растворимости в воде похожи на галогениды. Азиды щелочных металлов хорошо растворяются в воде,  $\text{AgN}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  и  $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$  – плохо растворимы.

Азиды щелочных и щелочно-земельных металлов при медленном нагревании устойчивы вплоть до плавления. Азиды тяжелых металлов легко взрываются при ударе:



Формульный состав	Степень окисления	Химическое строение молекулы	Физические свойства
$\text{N}_2\text{O}$	+1	$\begin{array}{c} \text{:N} \text{=====} \text{N} \text{-----} \text{O:} \\ \quad \quad \quad 0.113 \text{ нм} \quad \quad \quad 0.118 \text{ нм} \end{array}$	Бесцветный газ со сладковатым вкусом (веселящий газ), умеренно растворим в воде, $t_{\text{кип}} = -89^\circ\text{C}$ , $t_{\text{пл}} = -91^\circ\text{C}$ .

NO	+2	$\begin{array}{c} \text{:N} \equiv \text{O:} \\ 0.115 \text{ нм} \end{array}$	Бесцветный газ, малорастворим в воде, токсичен, $t_{\text{кип}} = -152^\circ\text{C}$ , $t_{\text{пл}} = -164^\circ\text{C}$ .
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+3		Голубое твердое вещество, существует при температуре ниже $-102^\circ\text{C}$ . Жидкий N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> имеет интенсивную синюю окраску.
NO <sub>2</sub>	+4		Бурый газ, с повышением давления и понижением температуры переходящий в бесцветный димер N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ , $\Delta G^0 = -4 \text{ кДж}$ .
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+4		Бесцветный газ, при $22^\circ\text{C}$ N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> конденсируется в жидкость, при $-11^\circ\text{C}$ – замерзает.
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+5		Бесцветное кристаллическое вещество, имеющее $t_{\text{пл}} = 45^\circ\text{C}$ и состоящее из катионов нитроила NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> и нитрат ионов NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . Выше $+33^\circ\text{C}$ N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> возгоняется.

Оксиды азота термодинамически неустойчивы.

Оксид	N <sub>2</sub> O	NO	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
$\Delta_f G^0$ , кДж/моль	+104,1	+87,6	+140,6	+52,3	+79,2	+95,3

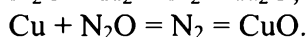
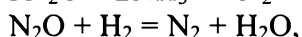
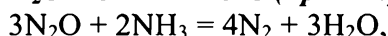
### Получение оксидов азота

NO	В промышленности: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ (кат. Pt). В лаборатории: $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3$ (разб.) $= 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .
N <sub>2</sub> O	Разложение нитрата аммония (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ) при $250^\circ\text{C}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Получают охлаждением эквимольных количеств NO и NO <sub>2</sub> .

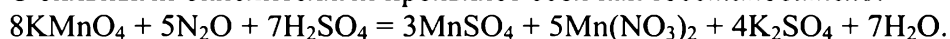
<b>NO<sub>2</sub></b>	Получают окислением NO: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2,$ $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}.$
<b>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Получается при димеризации NO <sub>2</sub> : $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4.$
<b>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Получают обезвоживанием азотной кислоты оксидом фосфора (V) или из NO <sub>2</sub> окислением озоном: $4\text{HNO}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10} = 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12},$ $2\text{NO}_2 + \text{O}_3 = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2.$

#### Химические свойства оксидов азота

**N<sub>2</sub>O – окислитель (при нагревании)**

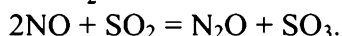
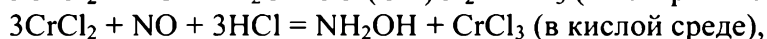
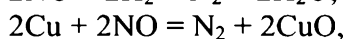
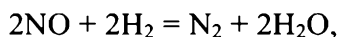


С сильными окислителями проявляет себя как *восстановитель*:

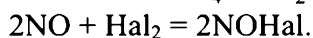


С водой оксид азота (+I) не взаимодействует.

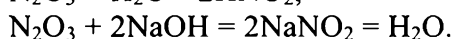
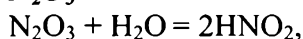
**NO – окислитель**



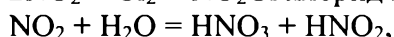
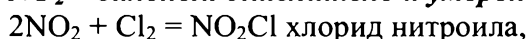
**NO – восстановитель**



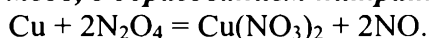
**N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**



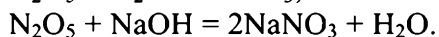
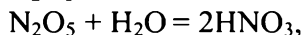
**NO<sub>2</sub> – сильный окислитель и умеренный восстановитель**



**N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> В жидком диоксиде азота растворяются такие малорастворимые металлы, как медь, с образованием нитратов:**



**N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – очень сильный окислитель, многие реакции с его участием протекают бурно:**

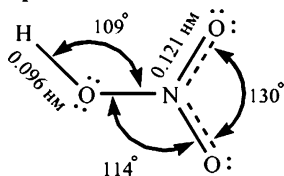


## Азотная кислота $\text{HNO}_3$

### Физические свойства азотной кислоты:

Бесцветная жидкость довольно высокой плотности ( $1,53 \text{ г/см}^3$ ) с т. кип. =  $84^\circ\text{C}$ , т. пл. =  $-42^\circ\text{C}$ . Одна из самых сильных кислот.

Молекула азотной кислоты имеет следующее строение:



Отсюда: максимальная ковалентность азота равна IV, а степень окисления равна +5.

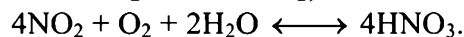
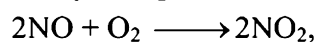
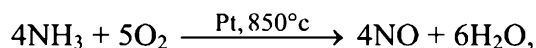
### Получение

*В лаборатории:*

$\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{HNO}_3 + \text{KHSO}_4$  (слабое нагревание).

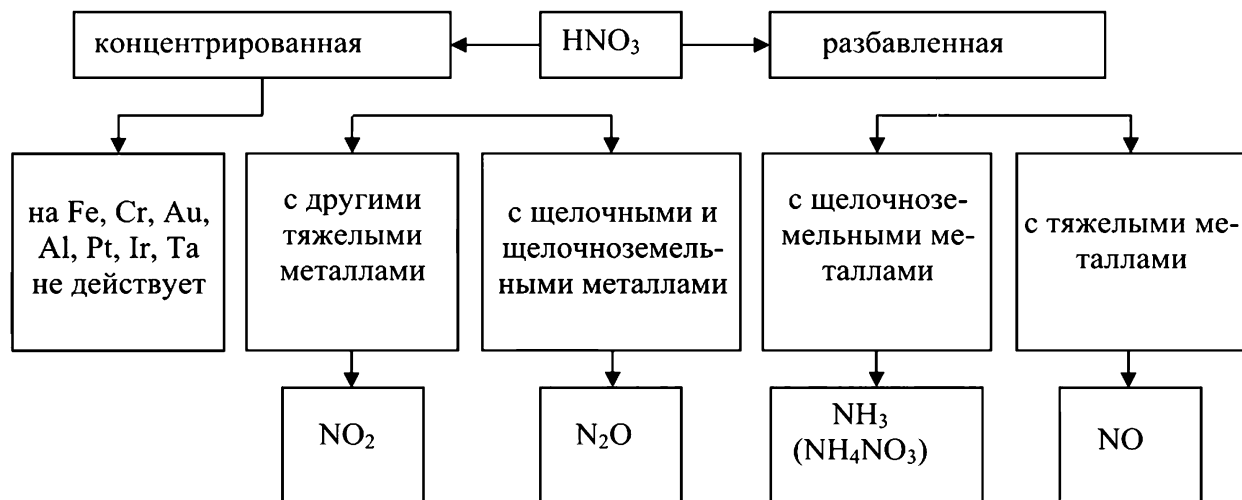
*В промышленности:*

Сначала аммиак смешивают с воздухом и пропускают через катализатор, в качестве которого используют платину. Далее, в реакции с воздухом и затем с водой образуется азотная кислота



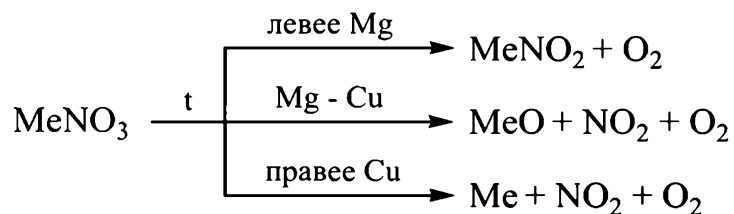
Азотная кислота в основном используется для производства взрывчатых веществ.

### Особые химические свойства азотной кислоты



### Соли азотной кислоты – нитраты

$\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – селитры





### Применение

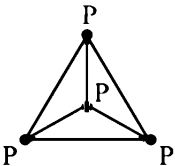
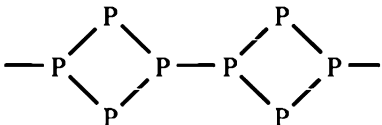
Основная масса производимого аммиака используется для получения азотной кислоты и азотистых удобрений – жидкого аммиака и его водных растворов,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и др. Водный раствор аммиака (аммиачная вода) – важный реактив для проведения различных реакций.

Из соединений аммиака гидроксилламин и соли гидроксилламиния применяются, главным образом, в органическом синтезе. Большое значение имеют нитраты как удобрения (особенно калийная и аммонийная селитры). Азотная кислота применяется для получения минеральных удобрений, взрывчатых веществ, органических красителей, пластических масс и в других многочисленных производствах. Диоксид азота применяют как нитрующий агент, в частности, для получения безводных нитратов.

### 13.3. Фосфор и его соединения

*В природе:* фосфор встречается только в виде соединений. Его содержание в земной коре составляет 0,1 мас. доли, %. Основные минералы: фосфорит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , апатит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ ).

#### Свойства простого вещества

Аллотропные модификации		
Белый фосфор	Красный фосфор	Черный фосфор
<p>Бесцветное ядовитое вещество. Не растворим в воде, растворяется в сероуглероде. При слабом нагревании превращается в красный фосфор.</p>  <p>Молекулярная кристаллическая решетка. Легко плавится, летуч.</p>	<p>Красноватый порошок, неядовит, не растворим в воде и сероуглероде. Атомная кристаллическая решетка. Нелетуч.</p>  <p>В основе структуры красного фосфора – полимеры, получающиеся размыканием тетраэдра <math>\text{P}_4</math>.</p>	<p>По внешнему виду похож на графит, жирный на ощупь, свойства полупроводника, неядовит. Атомная кристаллическая решетка. Нелетуч.</p>

#### Получение фосфора

Прокаливание смеси фосфата кальция с песком и коксом при температуре, равной  $1500^\circ\text{C}$

$$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 10\text{C} + 6\text{SiO}_2 = 6\text{CaSiO}_3 + 10\text{CO}\uparrow + \text{P}_4\uparrow.$$

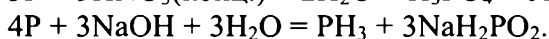
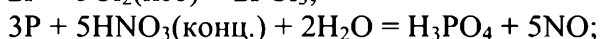
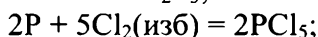
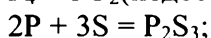
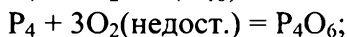
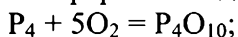
#### Применение фосфора

Красный фосфор – в производстве спичек; белый фосфор – для дымовых завес.

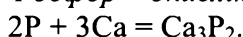
### Химические свойства

**Фосфор – восстановитель**

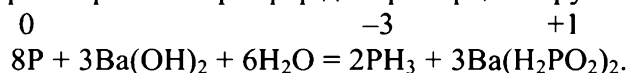
Фосфор взаимодействует с кислородом, серой, галогенами, кислотами, водой.



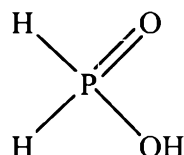
**Фосфор – окислитель**



В растворах щелочей при нагревании фосфор диспропорционирует:



$Ba(H_2PO_2)_2$  – соль фосфорноватистой кислоты  $H_3PO_2$ , имеющей следующее графическое строение:



Из нее следует, что это одноосновная кислота, и за счет атомов водорода, связанные непосредственно с атомом фосфора, проявляет сильные восстановительные свойства.

### Соединения фосфора

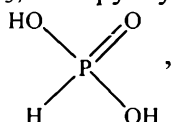
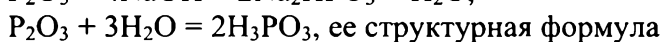
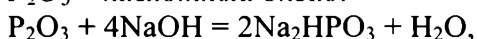
#### Оксид фосфора (+3) $P_4O_6$ ( $P_2O_3$ )

Воскообразная кристаллическая масса, ядовит,  $t_{пл} = 24^\circ C$ ,  $t_{кип} = 175^\circ C$ .

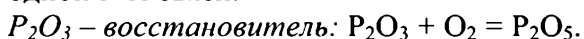
**Получение:**  $P_4 + 3O_2 = P_4O_6$   
(при недостатке кислорода).

#### Химические свойства

$P_2O_3$  – кислотный оксид.



откуда следует, что это двухосновная кислота, обладающая еще восстановительными свойствами за счет одной P-H связи.

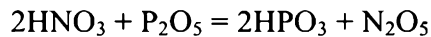


#### Оксид фосфора (+5) $P_4O_{10}$ ( $P_2O_5$ )

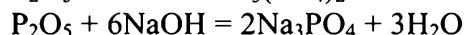
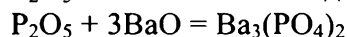
Белый гигроскопичный порошок.

**Получение:**  $4P + 5O_2 = P_4O_{10}$   
(избыток кислорода)

#### Химические свойства



$P_2O_5$  – кислотный оксид

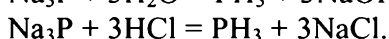
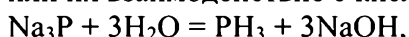


#### Монофосфин $PH_3$

$PH_3$  – очень ядовитый газ, т. пл. -  $133^\circ C$ ,

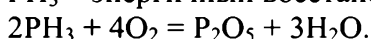
т. кип. -  $88^\circ C$ . Малорастворим в воде.

**Получение:** гидролиз фосфидов щелочных металлов или их взаимодействие с кислотами:



#### Химические свойства

$PH_3$  – энергичный восстановитель,

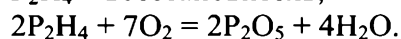


#### Дифосфин $P_2H_4$

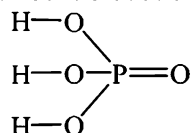
Бесцветная жидкость, очень ядовита.

#### Химические свойства

$P_2H_4$  – восстановитель,



### Фосфорная кислота $\text{H}_3\text{PO}_4$

Получение:	<p>1. Экстракционный способ  <math>\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4\downarrow</math>.</p> <p>2. Термический способ  <math>\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_4</math>.</p>
Физические свойства: 	Бесцветное кристаллическое вещество, смешивается с водой, т. пл. - $42^\circ\text{C}$ . В водных растворах диссоциирует как слабая трехосновная кислота: $K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$ , $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$ , $K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$ .

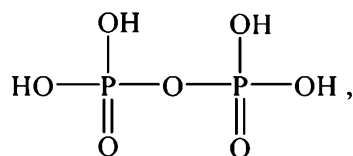
### Соли фосфорной кислоты

- 1) фосфат – заменены все атомы водорода в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ;
- 2) гидрофосфат - заменены два атома водорода в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ;
- 3) дигидрофосфат - заменен один атом водорода в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

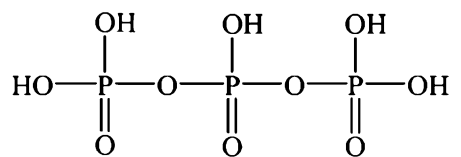
### Конденсированные фосфорные кислоты и их соли

1. Линейные (цепные) фосфорные кислоты, например,

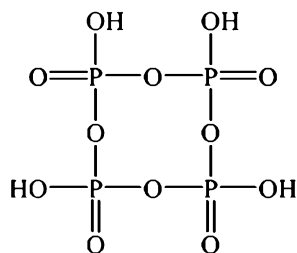
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – дифосфорная кислота



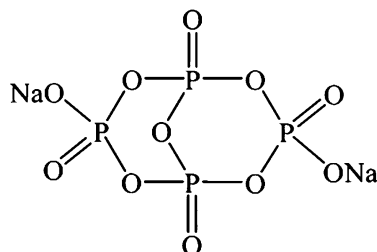
$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  – трифосфорная кислота



2. Циклические фосфорные кислоты и циклические фосфаты имеют циклическое строение и общую формулу  $(\text{HPO}_3)_n$ , где  $n = 3, 4, 6 \dots$ . Например, циклотетрафосфорная кислота  $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$  и ее соль  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$  – циклотетрафосфат натрия



3. Ультрафосфорные кислоты.  $\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$  и ее соль  $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$  – ультратетрафосфат натрия



### Применение

В качестве хорошего дегидратирующего средства оксид фосфора (V) широко используется в химическом синтезе. Основная масса фосфатов применяется в качестве удобрений. Так,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  составляет основу суперфосфата, а  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – преципитата. Смешанными азотнофосфорными удобрениями являются так называемые аммофос – смесь  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и азофоска – смесь аммофоса с  $\text{KNO}_3$ . Особая склонность  $\text{PCl}_5$  переходить в  $\text{POCl}_3$  используется в различных синтезах. Еще более разнообразны его элементарноорганические соединения, в изучении которых особая заслуга принадлежит А.Е. Арбузову. Соединения фосфора широко применяют в качестве удобрений, для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур и сорняками, в медицине, производстве пластмасс и др.

### 13.4. Подгруппа мышьяка

#### Физические свойства

1. Мышьяк встречается в нескольких модификациях: желтый, черный. Обычная форма – металлический, серый мышьяк. Проводит электрический ток. Температура возгонки –  $633^\circ\text{C}$ .
2. Сурьма – встречается в виде двух модификаций: металлическая модификация проводит электрический ток, имеет серебристый блеск; желтая аллотропическая форма сурьмы менее устойчива и легко превращается в металлическую.
3. Висмут – металл белого цвета, хрупкий, легко измельчается, проводит электрический ток.

As

Sb

Bi

#### Получение

1. Мышьяк получают из мышьякового колчедана  $\text{FeAsS}$  и диарсенида железа  $\text{FeAs}_2$  путем нагревания без доступа воздуха:  

$$\text{FeAsS} = \text{FeS} + \text{As}\uparrow,$$

$$\text{FeAs}_2 = \text{FeAs} + \text{As}\uparrow.$$
2. Сурьму получают сплавлением ее сульфида с железом:  

$$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} = 2\text{Sb} + 3\text{FeS}.$$
3. Висмут можно получить обжигом природного сульфида:  

$$2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 = 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$$
с последующим восстановлением его оксида углем:  

$$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Bi} + 3\text{CO}.$$

#### Химические свойства

1. В ряду напряжений сурьма и висмут расположены после водорода. Поэтому на них разбавленные кислоты не действуют. Мышьяк, сурьма и висмут взаимодействуют с концентрированной азотной кислотой:  

$$2\text{As} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{AsO}_4 + 5\text{NO},$$

$$\text{Sb} + 5\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6] + 5\text{NO}_2,$$

$$\text{Bi} + 6\text{HNO}_3 = \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}.$$
2. Концентрированная серная кислота окисляет сурьму и висмут при нагревании, например:  

$$2\text{Bi} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}.$$

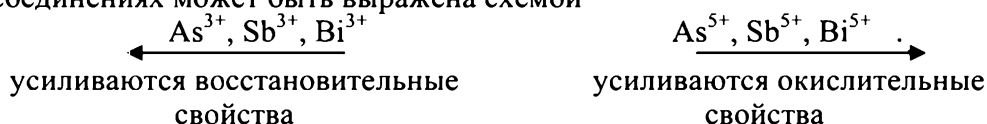
#### Соединения As, Sb, Bi

1.  $\text{AsH}_3 - \text{SbH}_3 - \text{BiH}_3$   
арсин    стибин    висмутин.

Устойчивость падает, что связано с уменьшением прочности связи Э–H.

2. Оксиды элементов подгруппы мышьяка являются кислотообразующими оксидами соответствующих кислот.

Окислительно-восстановительная активность элементов подгруппы мышьяка в кислотных соединениях может быть выражена схемой



### Применение

Сплавы висмута эвтектического состава применяются в автоматических огнетушителях и в качестве припоев. Мышьяк и сурьма используются, главным образом, в качестве добавки к свинцу для придания ему повышенной твердости. Важное значение имеет типографский сплав, содержащий 25% Sb, 60%Pb, 15%Sn.

Производные As в сельском хозяйстве служат одним из основных средств борьбы с вредителями культурных растений. Например,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$  и другие применяются как инсектициды. Важное применение соединений мышьяка ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KAsO}_2$ , органические производные) находят в медицине. Лекарства на их основе рекомендуют при малокровии, истощении, используют в стоматологической практике. Производные As, Sb и Bi нашли применение также в производстве керамики и в других областях. Соединения сурьмы, висмута и в особенности мышьяка ядовиты!

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Какие орбитали атома азота принимают участие в образовании химической связи с другими элементами в соединениях и ионах:  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NOCl}$ ?
2. Как изменяются свойства нитридов по периодам и группам периодической системы?
3. Какие степени окисления проявляет фосфор в соединениях:  $\text{PH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaPF}_6$ ?
4. Допишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты и объясните, какие свойства проявляет  $\text{H}_3\text{PO}_3$  в этих процессах:  
а)  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$   
б)  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 \rightarrow$   
в)  $\text{H}_3\text{PO}_3 \xrightarrow{t}$   
г)  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
5. Напишите уравнения реакций получения мышьяковистой и мышьяковой кислот. Как диссоциируют эти вещества в водном растворе?
6. Напишите уравнения реакций получения тиосолей As(III) и As(V). Что происходит при подкислении раствора тиосоли мышьяка?

## Глава 14. ЭЛЕМЕНТЫ IVA-ПОДГРУППЫ

### 14.1. Общая характеристика элементов

К IVA-подгруппе периодической системы относятся типические элементы – углерод C, кремний Si и элементы подгруппы германия – германий Ge, олово Sn, свинец Pb. Валентными у их атомов являются  $s^2p^2$ -электроны.

Некоторые свойства p-элементов IVA-подгруппы приведены ниже:

Свойства	C	Si	Ge	Sn	Pb
Строение внешнего электронного слоя	$2s^22p^2$	$3s^23p^23d^0$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Атомный радиус, нм	0,077	0,118	0,139	0,158	0,175
<i>увеличивается</i>					
Ионный радиус $\text{Э}^{4-}$ , нм	0,26	0,271	0,272	0,294	0,313
Ионный радиус $\text{Э}^{4+}$ , нм	0,015	0,041	0,053	0,071	0,084
<i>увеличивается</i>					
Потенциалы ионизации, В:					
$I_1: \text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e}$	11,26	8,15	7,89	7,34	7,41
$I_2: \text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} + \bar{e}$	24,38	16,34	15,93	14,63	15,03
$I_3: \text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + \bar{e}$	47,88	33,53	34,21	30,50	31,98
$I_4: \text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{4+} + \bar{e}$	64,48	45,14	45,14	40,73	42,32
<i>увеличивается из-за устойчивости <math>6s^2</math></i>					
Степени окисления	+2; +4	+2; +4	+4	+4	+2; +4
ОЭО	2,6	1,9	2,0	1,8	1,7
Простые вещества:					
Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	3900	1414	958,5	231,9	327,4
<i>уменьшается</i>					
Т. кип., $^{\circ}\text{C}$	4347	2630	2690	2337	1751
Плотность, $\text{г/см}^3$	3,51	2,33	5,32	5,80	11,34
Твердость, $\text{кг/мм}^2$	$10^4$	980	385	30,2	3,9
<i>уменьшается</i>					

### 14.2. Углерод и его соединения

**C:  $ns^2np^2$**

- неметалл, в растворах и расплавах свободных катионов не образует;
- характерные степени окисления: -4; -2; -1; 0; +1; +2; +4.

В отличие от всех других элементов в любом гибридном состоянии атом углерода использует все свои валентные электроны и орбитали. У четырехвалентного углерода нет неподеленных электронных пар и свободных орбиталей. Это одна из основных причин большой устойчивости одинарной  $\sigma$ -связи (C-C) и исключительной склонности углерода образовывать гомоцепные полимерные молекулы.

#### В природе

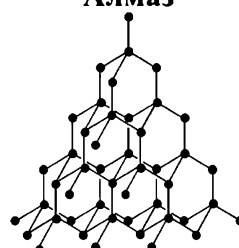
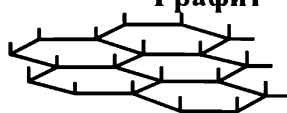
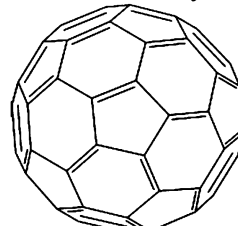
Распространенность в природе:  $2,3 \cdot 10^{-2} \%$ .

1. В свободном состоянии: алмаз, графит, карбин.

2. В ископаемых: каменный уголь, бурый уголь; природные карбонаты:  $\text{CaCO}_3$  – известняк, мел, мрамор;  $\text{MgCO}_3$  – магнезит;  $\text{FeCO}_3$  – железный шпат;  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  – доломит.
3. В органических веществах.
4. В воздухе –  $\text{CO}_2$ .

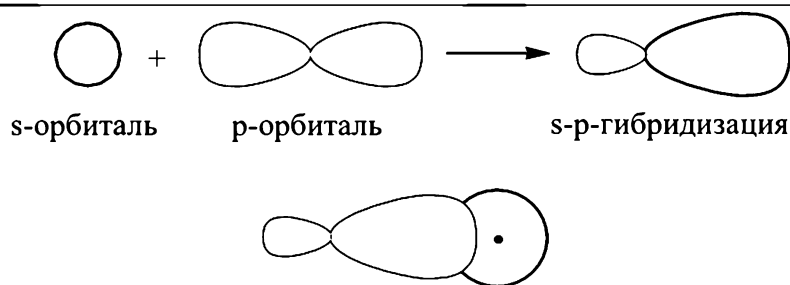
<p><b>Получение углерода</b></p> <pre>         graph TD             A[Уголь сухая перегонка] --&gt; B[Древесина]             A --&gt; C[Каменный уголь]             B --&gt; D[Древесный уголь]             D --&gt; E[Активированный уголь]             E --&gt; F[Сажа&lt;br/&gt;(самый чистый углерод)]             C --&gt; G[Кокс]             </pre>	<p><b>Адсорбция</b> – свойство угля и других твердых или жидких веществ удерживать на своей поверхности пары, газы и растворенные вещества.</p>
--	---

**Простые вещества:** углерод образует пять аллотропных модификаций: кубический алмаз, гексагональный алмаз, графит и две формы карбина. Разная кристаллическая структура алмаза, графита и карбина обуславливает различие их физико-химических свойств.

Физические свойства аллотропных модификаций С		
<p><b>Алмаз</b></p>  <p><math>sp^3</math>-гибридизация, тетраэдрические <math>\sigma</math>-связи, прочные ковалентные неполярные связи. Бесцветное кристаллическое вещество, очень твердое, плохо проводит тепло, не проводит ток.</p>	<p><b>Графит</b></p>  <p><math>sp^2</math>-гибридизация, слоистая структура, большое расстояние между слоями <math>\Rightarrow</math> непрочные связи между слоями. Темно-серое кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском, жирное на ощупь, тугоплавкое, проводит ток.</p>	<p><b>Карбин</b></p> <p><math>\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—}</math>  <math>sp</math>-гибридизация, линейный полимер.              Мелкий кристаллический порошок черного цвета, более твердый, чем графит, полупроводник.</p> <p><b>Фуллерены</b>              Состоят из дискретных молекул. Наиболее изучен <math>\text{C}_{60}</math>.</p> 
<p>Наибольшей термодинамической устойчивостью обладает фуллерен, карбин, за ним следует графит, а наименее устойчивым является алмаз.</p>		

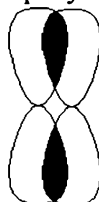
**Гибридизация и перекрывание электронных облаков.** Основное состояние углерода –  $1s^2 2s^2 2p^2$  – означает, что существует два вида внешних оболочек электронов – s и p и углерод способен образовывать четыре одинаковые связи. Основное состояние атома углерода – с наименьшей энергией; альтернативное – с более высокой энергией – наличие четырех электронов в  $sp^3$ -гибридных орбиталях, которые имеют частично s- и частично p-характер. Эти s-p-гибридные орбитали могут перекрываться более эффективно, чем s- или p-орбитали, и, следовательно, образовывать более прочные и определенные связи.





Гораздо лучшее перекрывание по сравнению с p-орбиталями.

Элементы II периода периодической системы химических элементов имеют p-орбитали такого же размера, как и у кислорода, и, таким образом, образуют прочные  $\pi$ -связи с этим элементом. Кремний, расположенный в III периоде, имеет большие p-орбитали, перекрывание их с орбиталями кислорода не получается эффективным, таким образом, прочная  $\pi$ -связь не образуется. p-орбитали одинакового размера образуют плотное перекрывание электронных облаков, в результате чего образуются прочные  $\pi$ -связи:



p-орбитали разного размера образуют небольшое перекрывание электронных облаков и образуются слабые  $\pi$ -связи



Особенности связей углерода и кремния отражают и объясняют различие химической природы этих двух элементов.

#### Основные свойства углерода

1. Образование углеродных цепей. Атомы углерода образуют прочные связи между собой и с атомами водорода, поэтому существуют миллионы органических соединений.
2. Образование прочных  $\pi$ -связей между атомами углерода и кислорода, диоксид углерода – молекулярное соединение, в то время как кремний образует прочные  $\sigma$ -связи и диоксид кремния – макромолекулярное соединение.
3. Тетрахлорметан (четырёххлористый углерод) не подвергается гидролизу. Тетрахлориды остальных элементов IV группы гидролизуются.

#### Химические свойства С

С – окислитель	С – восстановитель
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>4\text{Al} + 3\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_3</math> (карбид алюминия)</li> <li>2. <math>\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CO} + \text{CaC}_2</math> (карбид кальция)</li> <li>3. <math>\text{Ca} + 2\text{C} = \text{CaC}_2</math></li> <li>4. <math>\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4</math></li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2</math> ниже <math>500^\circ\text{C}</math>  <math>2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}</math> выше <math>900^\circ\text{C}</math></li> <li>2. <math>\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2</math> выше <math>1200^\circ\text{C}</math>  <math>\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2</math> ниже <math>1000^\circ\text{C}</math></li> <li>3. <math>\text{C} + 2\text{ZnO} = 2\text{Zn} + \text{CO}_2</math> (Cu, Fe, Pb...)</li> <li>4. <math>\text{C} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{CO}_2 + 4\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}</math></li> </ol>

Углерод образует прочные одинарные связи с водородом и фтором, а также прочные одинарные, двойные и тройные связи углерод-углерод, связи с азотом и кислородом:

Одинарные связи	C–H	C–C	C–N	C–O	C–F
Энергия, кДж/моль	413	348	292	352	441

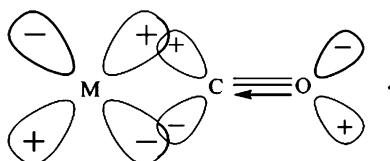
Двойные и тройные связи углерода вдвое и втрое прочнее одинарных:

Двойные связи	–	C=C	C=N	C=O	–
Энергия связи, кДж/моль	–	607	615	724	–
Тройные связи	–	C≡C	C≡N	C≡O	–
Энергия связи, кДж/моль	–	839	891	1072	–

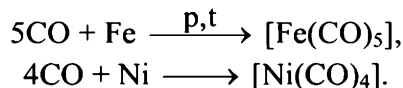
### 14.3. Соединения углерода

Оксид углерода (+2): C=O Угарный газ	Оксид углерода (+4): O=C=O Углекислый газ
<p><b>1. Получение</b>  а) в промышленности  <math>2C + SnO_2 = Sn + 2CO</math>,  <math>CO_2 + C = 2CO</math>;  б) в лаборатории CO получают из муравьиной кислоты:  <math>HCOOH + H_2SO_4 = CO + H_2SO_4 \cdot H_2O</math>.</p> <p><b>2. Физические свойства</b>  Газ без цвета, запаха и вкуса, плохо растворим в воде, ядовит. Он называется угарным газом потому, что образует с железом гемоглобина крови прочное комплексное соединение, препятствующее переносу кислорода.</p> <p><b>3. Химические свойства</b>  Электронная формула CO:  <math>C \equiv \ddot{O}</math>,  поэтому CO проявляет и восстановительные, и донорные свойства в реакциях:  <math>CO + Cl_2 = COCl_2</math> (фосген)  <math>CO + S = COS</math> (тиооксид углерода)  <math>CO + CuO = Cu + CO_2</math>  <math>CO + 2H_2 = CH_3OH</math> (метанол)  <math>CO + NH_3 = HCN + H_2O</math></p>	<p><b>1. Получение</b>  а) в промышленности  <math>CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2</math>;  б) в лаборатории  <math>CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O</math>.</p> <p><b>2. Физические свойства</b>  Бесцветный газ, без запаха, со слабым кисловатым вкусом, растворим в воде. Испарение жидкого CO<sub>2</sub> приводит к охлаждению и образованию твердого диоксида (“сухой лёд”). Наличие кратной связи O=C=O является причиной высокой термической устойчивости.</p> <p><b>3. Химические свойства</b>  а) CO<sub>2</sub> – кислотный оксид  <math>CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3</math>,  <math>2CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O</math>;  б) CO<sub>2</sub> – окислитель  <math>CO_2 + C = 2CO</math>,  <math>CO_2 + 2Mg = 2MgO + C</math>.</p> <p><b>4. Применение</b> в производстве соды, сахара, газированных напитков; в жидком виде – в огнетушителях; сухой лёд – для хранения продуктов.</p>

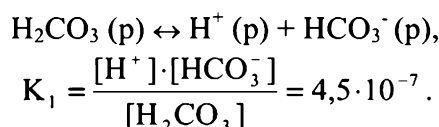
**Комплексные соединения.** Небольшой отрицательный заряд, несвязывающая электронная пара атома углерода и возможность заполнения вакантных разрыхляющих p-орбиталей придает молекуле CO свойства лиганда, в котором углерод является донорным атомом.



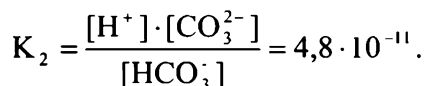
Несвязывающая электронная пара атома углерода может взаимодействовать с вакантными орбиталями d-металлов с образованием донорно-акцепторной связи. Вакантные же разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали CO могут перекрываться с заполненными электронами d-орбиталями атомов металлов с образованием дативных связей. В результате образуются комплексные соединения, называемые *карбонилами*



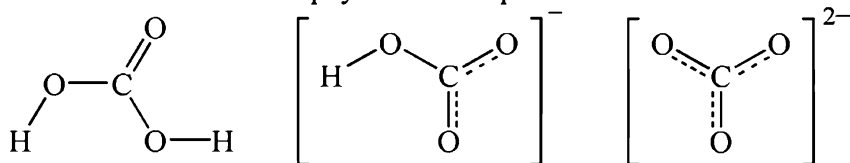
**Угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .** Существует только в растворе, в свободном виде неустойчива, слабый электролит. Истинная константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени:



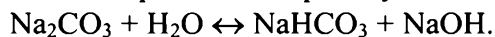
Вторая ступень диссоциации:  $\text{HCO}_3^- (\text{p}) \leftrightarrow \text{H}^+ (\text{p}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{p})$ ,



Угольная кислота образует два ряда солей: гидрокарбонаты и карбонаты. Молекула  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионы имеют плоское треугольное строение:



Соли слабой угольной кислоты подвергаются гидролизу:



## Применение

Из графита изготавливают электроды, плавильные тигли, футеровку электрических печей и промышленных электролитных ванн и др. В ядерных реакторах его используют в качестве замедлителя нейтронов. Графит применяется так же, как смазочный материал.

Исключительная твердость алмаза обуславливает его широкое применение для обработки особо твердых материалов при буровых работах для вытягивания проволоки и др. Наиболее совершенные кристаллы алмаза используют после огранки и шлифовки для изготовления ювелирных изделий (бриллианты). Благодаря большой адсорбционной способности древесного и животного углей, они применяются для очистки веществ от примесей. Сажа используется в производстве черной резины для изготовления красок, туши и т.д.

Сочетание атомов углерода разных гибридных состояний в единой полимерной структуре порождает множество аморфных форм углерода. Типичным примером аморфного углерода является так называемый стеклоуглерод. В нем беспорядочно связаны между собой структурные фрагменты алмаза, графита карбина. Его получают термическим разложением некоторых углеродистых веществ. Стеклоуглерод – новый конструкционный материал с уникальными свойствами, не присущими обычным модификациям углерода. Стеклоуглерод тугоплавок (остается в твердом состоянии вплоть до  $3700^\circ\text{C}$ ), по сравнению с большинством других тугоплавких материалов имеет небольшую плотность (до  $1,5 \text{ г/см}^3$ ),

обладает высокой механической прочностью, электропроводен. Стеклоуглерод весьма устойчив во многих агрессивных средах (расплавленных щелочах и солях, кислотах, окислителях и др.). Изделия из стеклоуглерода самой различной формы (трубки, цилиндры, стаканы и пр.) получают при термическом разложении углеродистых веществ или прессованием стеклоуглерода. Уникальные свойства стеклоуглерода позволяют использовать его в атомной энергетике, электрохимических производствах, при изготовлении аппаратуры для особо агрессивных сред. Стекловидное углеродистое волокно, обладая низкой плотностью, высокой прочностью на разрыв и повышенной термостойкостью, применяется в космонавтике, авиации и других областях.

**Соединения углерода.** Металлические карбиды входят в состав чугунов и сталей, придавая им твердость, изнosoустойчивость и другие ценные качества. На основе карбидов вольфрама, титана и тантала производят сверхтвердые и тугоплавкие сплавы, применяемые для скоростной выработки металлов. Такие сплавы изготовляют методами порошковой металлургии (спрессовыванием составных частей при нагревании). В качестве цементирующего материала чаще всего используют кобальт и никель. Сплав, состоящий из 20% HfC и 80% TaC, - самый тугоплавкий из известных веществ (т. пл. 4400<sup>0</sup>C).

Мочевина применяется в качестве удобрения и для подкормки скота. Она – исходный продукт для получения пластических масс, фармацевтических препаратов (веронала, люминала и др.) и пр. Роданиды в основном применяют при крашении тканей, NH<sub>4</sub>CNS используют как реактив на ионы Fe<sup>3+</sup>. Цианид водорода применяют в органическом синтезе, NaCN и KCN – при добыче золота, для получения комплексных цианидов. HCN – сильный неорганический яд!

#### 14.4. Кремний и его соединения

##### Общая характеристика элемента

Кремний – элемент IV группы. Электронная формула 3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>, устойчивая степень окисления – +4.

В связи с увеличением числа электронных слоев по сравнению с углеродом у кремния наблюдается рост атомного радиуса, понижение потенциала ионизации, уменьшение сродства к электрону и ОЭО. Возрастание радиуса ведет к увеличению длины и уменьшению прочности межатомных связей, вследствие чего растет электрическая проводимость и сужается ширина запретной зоны. Поэтому кремний – полупроводник. Существенной особенностью химии кремния сравнительно с химией углерода является возможность вовлечения в связеобразование 3d-орбиталей.

##### В природе

Кремний – второй по распространенности на земле элемент после кислорода (29,5%). Широко распространен в форме кремнезема SiO<sub>2</sub> и различных силикатов. Песок, песчаник, кварц и кремнь – различные формы кремнезема. Силикатные минералы включают: NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> – полевой шпат, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O – глину, асбест и слюду.

##### Получение кремния

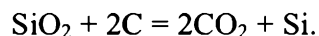
*В лаборатории:* металлотермическое восстановление кремния

а) SiO<sub>2</sub> + 2Mg = Si + 2MgO  
(магнийтермический способ)

б) SiCl<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub> = 4HCl + Si  
(восстановление водородом);

в) SiH<sub>4</sub> = Si + 2H<sub>2</sub> (разложение силана).

*В промышленности:* технический кремний получают восстановлением кремнезема коксом в электрических печах при 1500-1750<sup>0</sup>C:

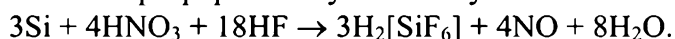


## Физические свойства

Термодинамически стабильная при нормальных условиях кубическая алмазоподобная модификация кремния серо-стального цвета со смолистым блеском, характеризующаяся твердостью и хрупкостью. В алмазоподобной структуре кремния его атомы находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии. Электропроводен, инертен, высокие температуры плавления и кипения. Аморфный кремний – порошок белого цвета, более реакционноспособен.

## Химические свойства кремния

Кремний образует прочные одинарные  $\sigma$ -связи: Si–H, Si–C, Si–N, Si–O, Si–F. Он не образует прочных кратных связей. Кремний – сравнительно инертен, реагирует с сильными окислителями или восстановителями. Растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот. При этом азотная кислота окисляет кремний, а плавиковая переводит в нерастворимые продукты окисления в гексафторкремниевую кислоту:



## Si-восстановитель

1.  $2\text{F}_2 + \text{Si} \longrightarrow \text{SiF}_4 \uparrow$ .
2.  $\text{O}_2 + \text{Si} \xrightarrow{\text{t}} \text{SiO}_2$ .
3.  $2\text{Cl}_2 + \text{Si} \xrightarrow{400-600^\circ\text{C}} \text{SiCl}_4$ .
4.  $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Si} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2 \uparrow$ .
5.  $\text{C} + \text{Si} \longrightarrow \text{SiC}$  (карбид).

## Si-окислитель

1.  $2\text{Ca} + \text{Si} \longrightarrow \text{Ca}_2\text{Si}$  (силицид кальция).

## Соединения кремния

Гидриды	Водородные соединения кремния – силаны, гидриды со связями Si–Si.
Получение	$\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{NH}_4\text{Br} = \text{SiH}_4 + 2\text{MgBr}_2 + 4\text{NH}_3$ .
Физические свойства	Силаны – легколетучие, ядовитые, бесцветные вещества. Общая формула силанов $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ( $n \leq 6$ ), $\text{sp}^3$ -гибридизация.
Химические свойства	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. На воздухе силаны самовоспламеняются: <math>\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}</math>.</li> <li>2. С галогенами быстро реагируют: <math>\text{SiH}_4 + 4\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4 + 4\text{HCl}</math>.</li> <li>3. С водой образуют кремневые кислоты неопределенного состава:  <math display="block">\text{SiH}_4 + (2+x)\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2</math> </li> </ol>

Подобно углероду, кремний с кислородом образует два кислородных соединения:  $\text{SiO}$  и  $\text{SiO}_2$ .

**Оксид кремния (+2): SiO**

SiO в природе не встречается. Область термодинамической стабильности лежит при высоких температурах, когда он находится в парообразном состоянии. Представляет собой порошок темно-желтого цвета. Он не проводит электрического тока и является изоляционным материалом.

## Получение

1.  $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{SiO} + \text{CO}.$
2.  $\text{SiO}_2 + \text{Si} = 2\text{SiO}.$

## Физические свойства

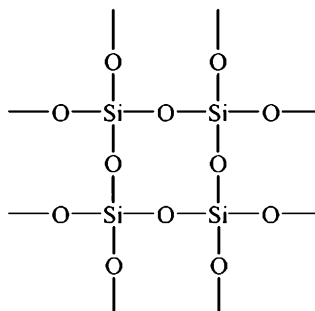
SiO – порошок темно-желтого цвета. Он не проводит электрический ток и является прекрасным изоляционным материалом.

### Химические свойства

**SiO – восстановитель.**  
 $\text{SiO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2.$

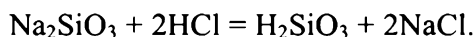
**Оксид кремния (+4):  $\text{SiO}_2$**

SiO<sub>2</sub> образует три кристаллические модификации: кварц, тридимит и кристобалит. Различные кристаллические модификации SiO<sub>2</sub> представляют собой неорганические гетероцепные полимеры.



	<p><b>Физические свойства</b>  <math>\text{SiO}_2</math> – твердое, тугоплавкое вещество, инертно.</p> <p><b>Химические свойства</b>  <math>\text{SiO}_2</math> – кислотный оксид, в воде практически не растворим, не действуют на него кислоты и царская водка.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}</math>.</li> <li><math>\text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{CaSiO}_3</math>.</li> <li><math>\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2</math>.</li> <li><math>\text{SiO}_2 + \text{PbO} = \text{PbSiO}_3</math> (сплавление с щелочами, карбонатами и оксидами металлов)</li> <li><math>\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4 + \text{O}_2</math>.</li> <li><math>\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}</math>,  <math>\text{SiF}_4 + 2\text{HF} = \text{H}_2\text{SiF}_6</math>.</li> </ol>
--	---

**Кремниевые кислоты и их соли.** Получение: кремниевую кислоту получают косвенным путем:



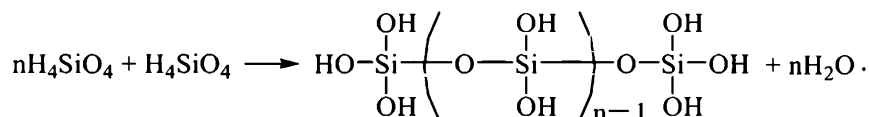
**Физические свойства**

Кремниевая кислота выделяется из раствора в виде студенистого осадка или остается в растворе в коллоидном состоянии. Состав ее отвечает формуле  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  со значениями  $x$  и  $y$ :

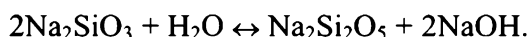
$\text{H}_2\text{SiO}_3$  – метакремниевая кислота ( $x = 1, y = 1$ ),

$\text{H}_4\text{SiO}_4$  – ортокремниевая кислота ( $y = 2$ ).

Все кислоты, для которых  $x > 1$ , называются поликремниевыми:



$\text{H}_2\text{SiO}_3$  – очень слабая кислота, в воде малорастворима. Соли ее в растворе подвергаются гидролизу:



**Соли кремниевой кислоты - силикаты**

Получение солей:  $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$ ,  
 $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

**Важные искусственные силикаты**

Стекло	Цемент	Керамика
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ – обычное стекло. Получают сплавлением смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (сода), $\text{CaCO}_3$ (известняк), $\text{SiO}_2$ (белый песок): <ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow</math>.</li> <li><math>\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow</math>.</li> <li><math>\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaSiO}_3 + 4\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2</math>.</li> </ol>	Серый порошок, при смешивании с водой затвердевает. Получают обжигом ( $1600^\circ\text{C}$ ) до спекания смеси известняка, глины (клинкер) и добавок, размалывают в порошок. Цемент + вода + напол-	Получают из природных глин путем формовки, сушки и обжига.



$K_2CO_3$ (поташ) + $CaCO_3$ + $SiO_2$ – тугоплавкое стекло. $K_2CO_3$ + $PbO$ + $SiO_2$ – хрусталь.	нитель (песок) = бетон	
---	------------------------	--

### Применение

Силициды применяют для получения жаростойких и кислотоупорных сплавов и в качестве высокотемпературных полупроводниковых материалов. Из дисилицида молибдена  $MoSi_2$ , выдерживающего нагрев до 1600-1700<sup>0</sup>С в агрессивной атмосфере, изготавливают нагреватели электропечей. Ряд силицидов f-элементов применяется в атомной энергетике в качестве поглотителя нейтронов и т.д.

Концентрированный раствор силиката натрия, называемый жидким (или растворимым) стеклом, применяется в производстве негорючих тканей для пропитки древесины, в качестве клея и т.д. Для оксосиликатов, как и для  $SiO_2$ , очень характерно стеклообразное состояние. Обычное стекло  $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$  получают сплавлением смеси соды ( $Na_2CO_3$ ), известняка и кварцевого песка. Для придания стеклу тех или иных физико-химических свойств (прозрачности, химической, термической и механической прочности и пр.) вводятся соответствующие добавки, изменяющие состав и структуру стекол. В последнее время прочность стекол повышают, придавая им мелкокристаллическую структуру. В результате управляемой кристаллизации расплавленных стекол удается получить очень мелкокристаллические однородные материалы – ситаллы (стеклокристаллы), прочность которых иногда более чем в 5 раз превышает прочность исходных стекол и приближается к прочности чугуна.

Кремнийорганические соединения – представители более широкого класса так называемых элементоорганических соединений. Полимерные элементоорганические соединения сочетают термическую стойкость, присущую неорганическим материалам, с рядом свойств полимерных органических веществ.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Какой тип гибридизации АО углерода осуществляется в алмазе и графите?
2. Нарисуйте схему распределения валентных электронов по молекулярным орбиталям CO и определите кратность связи в этой молекуле.
3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно последовательно из  $CaF_2$ ,  $SiO_2$ , KOH и Hg получить  $K_2[SiF_6]$ .
4. Чем отличаются продукты гидролиза  $SiF_4$  от продуктов гидролиза других тетрагалогенидов кремния? Напишите уравнения реакций.
5. Закончите уравнения реакций:  
 $CO + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$   
 $CO + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$   
Какие катализаторы используются в этих реакциях? На какие свойства оксида углерода указывают эти реакции?



## Глава 15. БОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

### 15.1. Бор и его свойства

#### Общая характеристика элемента

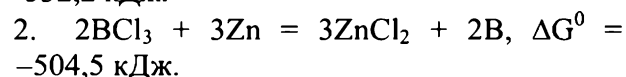
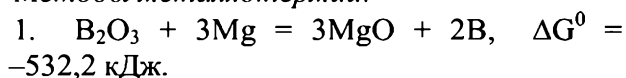
Бор – неметалл, находится в IIIA-подгруппе вместе с металлами подгруппы германия. Располагаясь по диагонали с кремнием, проявляет свойства, сходные с ним. Электронная конфигурация внешней орбитали  $2s^2 2p^1$ . Проявляет степени окисления –3, 0, +3 при приобретении конфигурации  $B^* 2s^1 2p^2$ .

#### В природе

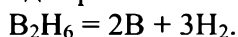
Содержание бора в земной коре  $3 \cdot 10^{-4}\%$ . Встречается в виде кислородных соединений: борной кислоты –  $H_3BO_3$ , буры –  $Na_4B_2O_7 \cdot 10H_2O$ , минерала аморита –  $MgHBO_3$ .

#### Получение

*Методы металлотермии:*



Метод термического разложения диборана:

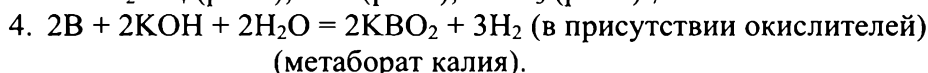
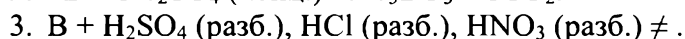
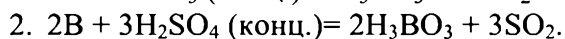
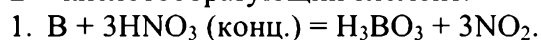


#### Физические свойства

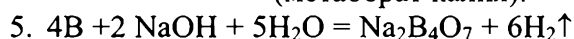
Кристаллы чистого бора серовато-черного цвета, отличаются тугоплавкостью и хрупкостью, полупроводник. Является диамагнетиком.

#### Химические свойства

B – кислотообразующий элемент.



(метаборат калия).



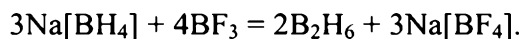
(тетраборат натрия).

### 15.2. Соединения бора

#### Гидриды

##### Получение

Бороводороды (бораны) получают косвенным путем:



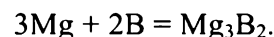
##### Физические свойства

$BH_3$  – в обычных условиях не существует вследствие координационной ненасыщенности и димеризуется в диборан  $B_2H_6$ . Диборан – газ, остальные – твердые летучие вещества или жидкости. Все бораны имеют характерный неприятный запах, очень токсичны.

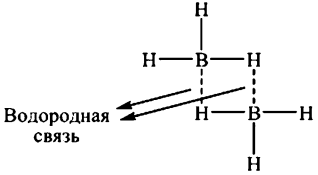
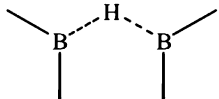
#### Бориды

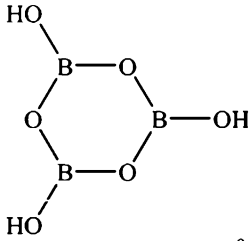
##### Получение

Бор образует многочисленные соединения с активными металлами и с переходными d-элементами



В зависимости от условий синтеза и соотношения исходных компонентов состав боридов s-, sp- и переходных металлов может быть самым различным:  $Me_4B$ ,  $Me_3B$ ,  $Me_2B$ ,  $Me_3B_2$ ,  $MeB_6$ . По мере увеличения содержания бора в формульной единице структура боридов усложняется. В соединениях с относительно большим содержанием металла отсутствуют связи между атомами бора.

<p><b>Химические свойства</b></p> <p>Химически бораны реакционноспособны и по отношению к большинству реагентов менее устойчивы, чем кремневодороды. Водой, щелочами, окислителями бораны разрушаются, например:</p> $2\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 6\text{H}_2.$ <p>Данная реакция гидролиза относится к реакциям, протекающим с разрывом мостиковых связей:</p> <p>По Б.В. Некрасову</p>  <p>С позиции МО образуется двухэлектронная 3-х центровая (банановая)</p> 	<p><b>Физические свойства</b></p> <p>Тугоплавки, жаростойки, жаропрочны и коррозионностойки. Отличаются высокой твердостью, электрической проводимостью и теплопроводностью.</p> <p><b>Химические свойства</b></p> <p>Бориды химически активны, легко разлагаются минеральными кислотами:</p> $\text{Mg}_3\text{B}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{MgCl}_2 + \text{B}_2\text{H}_6.$
--	--

Оксид бора	Борные кислоты
<p><b>Получение</b></p> <p>Обезвоживание гидроксида бора <math>\text{B}(\text{OH})_3</math>:</p> $2\text{H}_3\text{BO}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HBO}_2,$ $2\text{HBO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3.$	<p>Известны метаборная <math>\text{HBO}_2</math> и ортоборная <math>\text{H}_3\text{BO}_3</math> кислоты. В растворах умеренной концентрации при комнатной температуре преобладающей формой является циклическая триборная кислота (<math>3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_6\text{B}_6\text{O}_{12} = 2\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6</math>):</p>  <p><math>\text{H}_3\text{BO}_3</math> – слабая кислота (при <math>20^\circ\text{C}</math> <math>K_1 = 7,3 \cdot 10^{-10}</math>, <math>K_2 = 2 \cdot 10^{-13}</math>, <math>K_3 = 2 \cdot 10^{-14}</math>), поэтому она не образует ортоборатов.</p>
<p><b>Физические свойства</b></p> <p><math>\text{B}_2\text{O}_3</math> существует в виде нескольких модификаций (т. пл. <math>450^\circ\text{C}</math>, т. кип. <math>2250^\circ\text{C}</math>). Кристаллические формы характеризуются дальним порядком в кристаллохимической связи отдельных группировок <math>[\text{BO}_3]</math> или <math>[\text{BO}_4]</math>. В стеклообразном <math>\text{B}_2\text{O}_3</math> существует сетка из беспорядочно ориентированных групп <math>[\text{BO}_3]</math>.</p>	<p><b>Получение</b></p> <p>В лабораторных условиях борную кислоту получают действием серной кислоты на буру:</p> $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}.$ <p><b>Физические свойства</b></p> <p>Белое кристаллическое вещество, легко распадающееся на тонкие перламутровые чешуйки, т. пл. <math>171^\circ\text{C}</math>. Молекулы ее объединены в структуры <math>(\text{H}_3\text{BO}_3)_n</math> водородными связями.</p> <p><b>Химические свойства</b></p> $4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}.$ <p style="text-align: right;">бура</p>

### Применение

Способность бора поглощать нейтроны определяет важную роль борсодержащих материалов в ядерной энергетике в качестве замедлителей ядерных процессов и в биологической защите. Жаропрочные и жаростойкие бориды d-элементов (Cr, Zr, Ti, Nb, Ta) и их сплавы применяют для изготовления деталей реактивных двигателей, лопаток газовых турбин и пр. Некоторые бориды используют как катализаторы, в качестве материалов для катодов электронных приборов и т.д.

Бороводороды химически весьма активны (относительно менее активен  $B_{10}H_{14}$  – декаборан). Так, большинство боранов на воздухе самовоспламеняются и сгорают с выделением очень большого количества теплоты (например, для  $B_2H_6$  2025 кДж/моль, тогда как для  $C_2H_6$  1425 кДж/моль). Это позволяет использовать их в качестве ракетного топлива. Добавка  $Na_2B_4O_7$  или  $H_3BO_3$  – широко применяются для изготовления химической посуды, трубопроводов в химических производствах и т.д. Производные боразола  $B_3N_3H_6$  могут применяться также в качестве ракетного топлива.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Написать уравнения взаимодействия боридов магния и натрия с водой, с соляной кислотой.
2. Почему  $B_2O_3$  не взаимодействует с соляной кислотой, но хорошо растворим в водном растворе фтороводородной кислоты?
3. В чем проявляется сходство химических свойств бора и кремния?
4. Какова электронная структура диборана? На рисунке указать трехцентровые связи этой молекулы.
5. Какие изменения претерпевает тетраборат натрия (бура) в водном растворе и при обработке соляной и серной кислотами?

## Глава 16. БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

### 16.1. Общая характеристика благородных газов

В главную подгруппу восьмой группы входят шесть элементов: He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn. Их называют благородными газами. Валентные электроны в их атомах распределены следующим образом:  $ns^2np^6$ .

Некоторые характеристики элементов VIIIA-подгруппы приведены ниже:

Свойства	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Атомы: строение внешнего электронного слоя	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^6$
Радиус, нм	0,125	0,162	0,192	0,197	0,218	0,220
	→ увеличивается					
Потенциал ионизации, эВ	24,58	21,56	15,76	13,99	12,13	10,75
Степень окисления	0	0	0	0, +2	0, +2, +4, +6, +8	0, +2, +4, +6, +8
Простые вещества:						
Т. пл., °С	-272,1	-249,6	-189,4	-156,6	-111,5	-71,0
Т. кип., °С	-268,9	-246,0	-185,8	-152,9	-107,1	-62,0
Плотность, г/л	0,18	0,90	1,78	3,74	5,85	9,96
	→ увеличивается					

Атомы благородных газов характеризуются экстремальными свойствами в своих периодах: наименьшими значениями атомных радиусов и наивысшими потенциалами ионизации, причем эти характеристики в VIIA-группе меняются немонотонно. В силу кайносимметричности 1s-орбитали у He и 2p-орбитали у Ne их атомные радиусы заметно меньше, а потенциалы ионизации существенно выше, чем у Ar, Kr, Xe и Rn. Что касается аргона, то вакантная 3d-оболочка у него является также кайносимметричной, что отличает аргон от других благородных газов. Это является одной из причин отсутствия у аргона валентных соединений, в то время как для остальных благородных газов они известны.

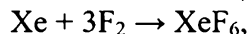
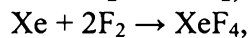
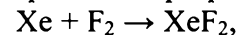
В природе	Получение
Неон, аргон, криптон и ксенон существуют только в атмосферном воздухе. Гелий встречается не только в атмосфере, но также в месторождениях природного газа. Содержание в земной коре (масс. доли, %): He – $7,2 \cdot 10^{-5}$ ; Ne – $1,3 \cdot 10^{-3}$ ; Ar – 1,29; Kr – $2,9 \cdot 10^{-4}$ ; Xe – $3,6 \cdot 10^{-6}$ ; Rn – $4,6 \cdot 10^{-17}$ .	Благородные газы получают из жидкого воздуха путем фракционной перегонки с последующей абсорбцией активированным углем.

Физические свойства
Благородные газы – бесцветные, без вкуса и запаха вещества с малой растворимостью в воде и органических растворителях. Газам свойственна высокая электрическая проводимость. От гелия к радону возрастают температуры и энтальпии плавления и кипения, что указывает на увеличение прочности межмолекулярных связей в конденсированном состоянии.

### Химические свойства

Элементы VIII-группы He, Ne и Ar химически пассивны, а проявляют некоторые свойства неметаллов с высокой электроотрицательностью.

Ксенон непосредственно может реагировать со фтором, образуя  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeF}_8$ :



## 16.2. Соединения благородных газов

Фториды	Оксиды
<p><b>Получение</b></p> <p>Фториды ксенона получают в жестких условиях (высокие температуры и давление, УФ-излучение, электрический разряд и т.п.), необходимых как для возбуждения атома ксенона, так и для диссоциации молекулы фтора.</p>	<p><b>Получение</b></p> <p><math>\text{XeO}_3</math> получают гидролизом фторидов ксенона. <math>\text{XeO}_4</math> получают при взаимодействии перксенатов с безводной серной кислотой:</p> $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{BaSO}_4 + \text{XeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$
<p><b>Физические свойства</b></p> <p>Все кристаллы фторидов ксенона имеют молекулярное строение; низкие температуры плавления (<math>\text{XeF}_2</math> 140°C, <math>\text{XeF}_4</math> 135°C, <math>\text{XeF}_6</math> 50°C, <math>\text{XeF}_8</math> – газ), склонность к сублимации.</p>	<p><b>Физические свойства</b></p> <p><math>\text{XeO}_3</math> – твердое вещество белого цвета, самопроизвольно взрывающееся, гигроскопичное. Его молекула представляет собой тетраэдр, одна вершина которого занята не поделенной электронной парой.</p> <p><math>\text{XeO}_4</math> – газ желтоватого цвета, медленно отщепляющий кислород уже при обычных условиях. В твердом состоянии <math>\text{XeO}_4</math> взрывается даже при –4°C. Молекула <math>\text{XeO}_4</math> – тетраэдр с атомом ксенона в центре и <math>d(\text{Xe}-\text{O}) = 0,16</math> нм.</p>
<p><b>Химические свойства</b></p> <p>В химическом отношении фториды ксенона – очень реакционноспособные вещества, функционирующие в роли энергичных окислителей. Они склонны к диспропорционированию, что позволяет легко переходить от низших фторидов к высшим:</p> $2\text{XeF}_2 \rightarrow \text{Xe} + \text{XeF}_4; 3\text{XeF}_4 \rightarrow \text{Xe} + 2\text{XeF}_6.$ <p>По отношению к воде, помимо окислительного действия, высшие фториды ксенона проявляют акцепторную активность:</p> $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeOF}_4 + 2\text{HF},$ $\text{XeOF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + 4\text{HF}.$ <p>Фториды ксенона склонны к реакциям присоединения:</p> $\text{CsF} + \text{XeF}_6 \rightarrow \text{Cs}[\text{XeF}_7],$ $2\text{RbF} + \text{XeF}_6 \rightarrow \text{Rb}_2[\text{XeF}_8].$ <p>При диспропорционировании <math>\text{XeF}_6</math> получают производные <math>\text{Xe}(+8)</math> – перксенаты:</p> $4\text{XeF}_6 + 18\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow 3\text{Ba}_2\text{XeO}_6 + \text{Xe} + 12\text{BaF}_2 + 18\text{H}_2\text{O}.$	<p><b>Химические свойства</b></p> <p><math>\text{XeO}_3</math> обладает кислотными свойствами. Взаимодействует со щелочами, образуя ксенаты (+6):</p> $\text{XeO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{XeO}_4 + \text{H}_2\text{O},$ $\text{XeO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaXeO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$ <p>При окислении <math>\text{XeO}_3</math> энергичными окислителями, например озоном, получают производные <math>\text{Xe}(+8)</math> – ксенаты (+8):</p> $\text{XeO}_3 + 4\text{NaOH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_4\text{XeO}_6 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$ <p>Производные <math>\text{Xe}(+8)</math>, особенно в кислой среде, являются сильнейшими окислителями:</p> $\text{H}_4\text{XeO}_6 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Xe} + 6\text{H}_2\text{O}, E^0=4,8\text{В},$ $\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}, E^0=3,0\text{В}.$

Химия валентных соединений ксенона в настоящее время наиболее богата. Помимо указанных соединений, получены  $\text{XeCl}_2$ ,  $\text{XeBr}_2$ ,  $\text{XeCl}_4$ ,  $\text{XeBr}_4$ . Для более легкого криптона уже получены  $\text{KrF}_2$ , криптоновая кислота  $\text{H}_2\text{KrO}_4$  и ее соли, которые менее стабильны, чем соответствующие соединения ксенона.

### Применение

Газообразный гелий применяется для создания инертной атмосферы при сварке металлов, при консервации пищевых продуктов и др. Жидкий гелий применяется в лаборатории в качестве хладагента для создания низких температур.

Фториды используются в качестве фторирующих и окисляющих агентов. Оксиды ксенона представляют интерес как взрывчатые вещества, не оставляющие при взрыве твердых остатков.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Сравните стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для реакций:  
 $\text{F}_2(\text{r}) + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$   $E^\circ = 2,87 \text{ В}$ ,  
 $\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$   $E^\circ = 3,0 \text{ В}$ .  
Какое вещество –  $\text{F}_2$  или  $\text{H}_4\text{XeO}_6$  – является более сильным окислителем?
2. Почему для создания химически инертной атмосферы в лабораторных условиях аргон используют чаще, чем другие благородные газы?
3. Дайте объяснение реакционной способности атома ксенона, имеющего устойчивую восьмизлектронную конфигурацию.
4. Напишите уравнения реакций гидролиза дифторида ксенона.
5. Приведите формулы комплексных соединений ксенона.

## Раздел III

# ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

### Глава 17. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

#### 17.1. Общая характеристика координационных соединений. Теория Вернера

*Координационные соединения – это соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексы, способные к самостоятельному существованию в растворе.*

Первой теорией, позволившей объяснить образование комплексных соединений, была координационная теория, предложенная А. Вернером в 1893 г.

Согласно теории Вернера:

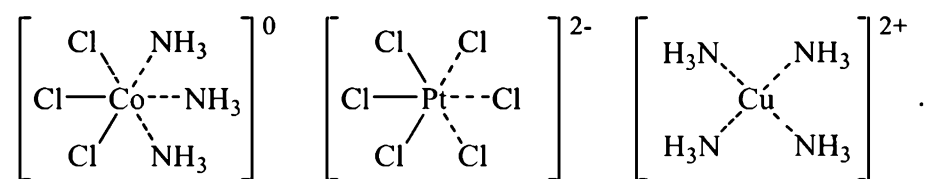
1. При образовании комплексных соединений атомы могут проявлять не только “главную” валентность, но и “побочную”.

2. В каждом комплексном ионе имеется центральный атом – *комплексообразователь*, вокруг которого располагаются координированные им частицы (ионы, молекулы) – *лиганды*.

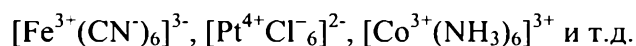
3. Каждый комплекс характеризуется *координационным числом*, которое показывает, сколько атомов или молекул размещено вокруг центрального атома. Координационное число (кч) может быть высоким и низким. Например, у серебра в  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  кч = 2, у алюминия в  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  кч = 6.

4. Координированные атомы – лиганды (как за счет главной, так и за счет побочной валентности) находятся на внутренней сфере КС.

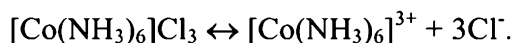
5. Центральный атом – комплексообразователь с лигандами во внутренней сфере составляют ядро комплекса, которое при записи выделяется квадратными скобками:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Ядро комплекса может быть нейтральным или заряженным как положительно, так и отрицательно, например:



6. Заряд комплексных ионов равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов:



7. Связь между внутренней сферой комплекса и внешней сферой является ионной, поэтому в растворе комплекс распадается на несколько ионов – ядро и ионы внешней сферы:





## 17.2. Номенклатура комплексных соединений

В соответствии с правилом Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), названия комплексных соединений образуются следующим образом:

1. В названии координационной сферы (вне зависимости от того заряжена она или нет) перечисляют все ее составные части справа налево.

2. Сначала называют число лигандов, затем сами лиганды и, наконец, комплексообразователь с указанием его степени окисления.

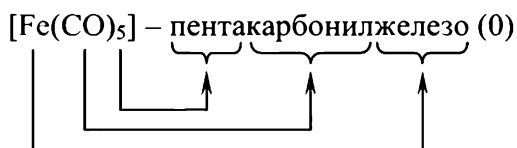
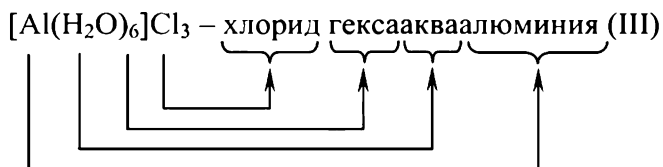
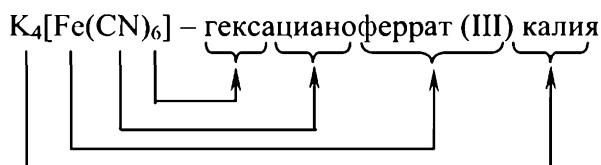
3. Для обозначения числа лигандов используют греческие числительные: 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта (приставка “моно” опускается).

4. а) если координационная сфера заряжена положительно, то комплексообразователь называют по-русски в родительном падеже;

б) если координационная сфера имеет нулевой заряд, то комплексообразователь называют также по-русски, но в именительном падеже;

в) если координационная сфера заряжена отрицательно, то комплексообразователь называют по-латыни, при этом латинское окончание *-um* заменяют на окончание *-at*, характерное для анионов. Степень окисления комплексообразователя указывают в скобках римскими цифрами.

Например:



Названия некоторых распространенных лигандов приведены ниже:

Лиганд	Название	Лиганд	Название
$F^-$	фторо	$OH^-$	гидроксо
$Cl^-$	хлоро	$H_2O$	аква
$Br^-$	бromo	$NH_3$	аммин
$I^-$	йодо	$CO$	карбонил
$CN^-$	циано	$SCN^-$	тиоцианато
$NO_2^-$	нитро	$NH_2^-$	амин

### 17.3. Природа химической связи в комплексных соединениях

Для объяснения строения комплексных соединений было предложено много подходов. Рассмотрим основные положения некоторых из них.

#### Метод валентных связей.

Представления о координационной (донорно-акцепторной) связи легли в основу теории валентных связей, развитой Л. Полингом в 30-е годы.

Согласно МВС, каждый лиганд является донором электронов. Он размещает свои электронные пары на свободных орбиталях центрального иона металла.

Если это октаэдрический комплекс, свободные орбитали центрального иона (или атома) металла направлены к вершинам октаэдра, если тетраэдрический комплекс – к вершинам тетраэдра, плоский квадрат – к вершинам квадрата. Образование симметричных структур возможно, если происходит гибридизация орбиталей, так как орбитали, несущие донорные электронные пары, должны быть эквивалентными.

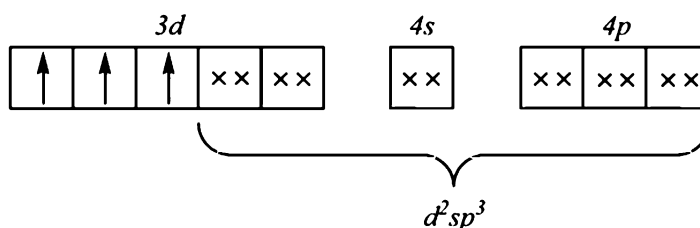
Тип гибридизации	$\left\{ \begin{array}{l} d^2sp^3 \text{ и } sp^3d^2 - \text{октаэдр} \\ sp^3 - \text{тетраэдр} \\ dsp^2 - \text{квадрат} \end{array} \right\}$	Симметрия координационного полиэдра
------------------	---	---

Естественно, что при этом МВС рассматривает образование только  $\sigma$ -связей. Вот несколько примеров. (Ниже крестиками в энергетических ячейках обозначены электроны донорных атомов азота).

Электронная конфигурация  $d^3$ , центральный ион, комплекс  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ . Согласно МВС, этот комплекс должен быть парамагнитным, содержать три неспаренных электрона. Измерение магнитного момента подтверждает это. Следовательно, электронная конфигурация невозбужденного иона  $Cr^{3+}$



сохраняется в комплексном аммиакате  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ . Действительно, пустых энергетических ячеек на электронных подуровнях 3d, 4s, 4p ровно столько, сколько необходимо для образования октаэдрического комплекса (гибридизация типа  $d^2sp^3$ ). Так как при комплексообразовании у  $Cr^{3+}$  не происходит изменения числа неспаренных электронов, такой комплекс называется спин-свободным, или высокоспиновым:

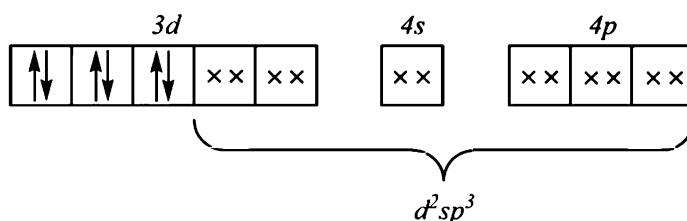


Электронная конфигурация  $d^6$ , центральный ион  $Co^{3+}$ , комплекс  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ . Для “свободного” иона  $Co^{3+}$  (невозбужденное состояние) характерно следующее распределение электронов по уровням:



Чтобы в комплексе  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  было возможно октаэдрическое ( $d^2sp^3$ ) распределение шести лигандов ( $Co^{3+}$  координирует шесть атомов азота молекул аммиака), необходимо ос-

вободить две энергетические ячейки на 3d-подуровне иона  $\text{Co}^{3+}$ . Это можно сделать двумя способами: 1) “промотировать” два электрона с 3d-подуровня на более высоколежащие в энергетическом отношении орбитали, например на 4d или 5s; 2) спарить электроны на 3d-подуровне. Энергетически более выгоден второй вариант:



Согласно МВС, этот комплекс должен быть диамагнитным. Эксперимент подтверждает правильность такого предположения. При образовании  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  произошло изменение числа неспаренных электронов  $\text{Co}^{3+}$  вследствие их спаривания. Поэтому диамагнитный комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  относят к числу спин-спаренных, или низкоспиновых, комплексов.

Однако не все октаэдрические комплексы  $\text{Co}^{3+}$  построены так, как его гексааммиакат. Например, комплекс  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  является парамагнитным (спин-свободным, или высокоспиновым). Это не укладывалось в представления МВС. Поэтому было предложено относить парамагнитные комплексы типа  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  к числу “ионных”, а комплексы, подобные  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , считать “ковалентными”. Предполагалось, что в отличие от ковалентных в ионных комплексах орбитали лигандов и ионов металлов не перекрываются, взаимодействие металл – лиганд является электростатическим и электронная конфигурация закомплексованного иона металла не отличается от таковой в свободном ионе металла.

Строение многих комплексов не могло быть объяснено и с точки зрения ионных комплексов. Оказалось, что все октаэдрические комплексы никеля (II) являются парамагнитными. В то же время образование комплексов  $\text{Ni}^{2+}$  нельзя объяснить действием только электростатических сил. Действительно, комплексы  $\text{Ni}^{2+}$  очень часто являются кинетически “инертными” – обмен лигандов в них происходит медленно. Замедленный обмен чаще всего объясняется действием ковалентных сил – достаточно медленным перераспределением электронов при обмене. Поэтому адекватная (правильно описывающая явление) теория должна была предусмотреть образование донорно-акцепторных связей и в такого рода комплексах.

#### Недостатки МВС:

1. Не объясняет спектры поглощения комплексных соединений, так как не учитывает возможность возникновения возбужденных состояний.
2. МВС рассматривает образование только связывающих  $\sigma$ -молекулярных орбиталей. Образование  $\pi$ -связей и разрыхляющих орбиталей не обсуждается.
3. Не может объяснить существование молекул с нечетным количеством валентных электронов, магнитные свойства молекул.

#### Теория кристаллического поля (ТКП)

Теория кристаллического поля была сформулирована Бетэ в 1929 г. Она рассматривает распределение в пространстве d- (или f-) орбиталей центрального иона и учитывает электростатическое отталкивание этих орбиталей, несущих электроны, от лигандов. Лиганды рассматриваются как точечные отрицательные заряды или диполи, которые располагаются в пространстве так, чтобы достигалась минимальная энергия взаимного отталкивания этих зарядов. Это условие выполняется, если лиганды располагаются в вершинах октаэдра (при  $k\text{ч} = 6$ ) или в вершинах тетраэдра ( $k\text{ч} = 4$ ).

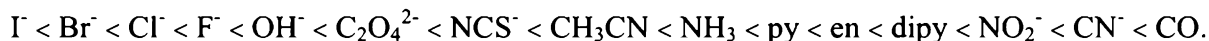
Под влиянием электростатического (кристаллического) поля лигандов изменяется электронная структура комплексообразователя.

d-орбитали центрального иона металла в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов энергетически не равноценны. Схематически это явление изображается так:

Три энергетически выгодные d-орбитали иона металла в октаэдрическом комплексе обозначают  $t_{2g}$  (рис. 15 а), две невыгодные –  $e_g$  (рис.15 б).

Величина  $\Delta$  является одной из важных характеристик комплексообразования, указывающая на энергетическую разницу электронных состояний, возникающих при снятии вырождения d-орбиталей в кристаллическом поле, и называемая энергией расщепления.

Величина расщепления зависит от природы лиганды, что определяется положением лиганды в спектрохимическом ряду (СХР):



Принято считать, что левее аммиака в СХР располагаются лиганды “слабого” поля, а правее – лиганды “сильного” поля, дающие при прочих равных условиях большую величину расщепления.

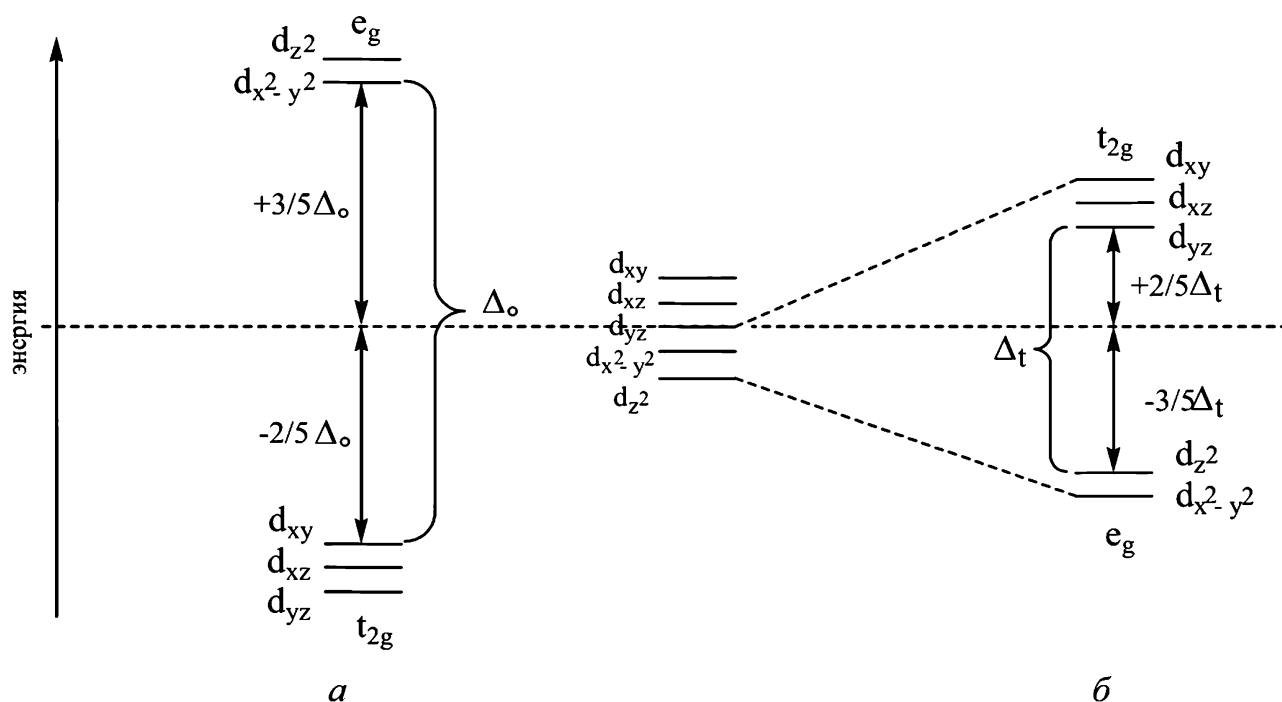


Рис. 15. Расщепление d-орбиталей в октаэдрическом (а), тетраэдрическом (б) и квадратном полях

Вероятность образования в заданной системе  $M^{n+}$  – лиганд комплексов с тетраэдрической (всегда высокоспиновой) или октаэдрической (высоко- или низкоспиновой) координацией в рамках ТКП определяется величиной ЭСКП. Эту величину рассчитывают, как разницу между суммарной энергией всех электронов, находящихся на более высоком (в октаэдре –  $e_g$ ) и более низком (в октаэдре –  $t_{2g}$ ) уровне.

При тетраэдрической координации лигандов каждый электрон, размещающийся на более высоком энергетическом  $t_{2g}$  уровне, дает энергетический вклад  $+2/5\Delta_t$  (или  $+2 Dq$ ), а на низком ( $e_g$  энергетическом) уровне –  $3/5\Delta_t$  (соответственно,  $-3 Dq$ ). В октаэдрическом комплексе каждый электрон на высоком  $e_g$  энергетическом уровне дестабилизирует систему, внося энергетический вклад  $+3/5\Delta_o$  (или  $+3 Dq$ ), и каждый электрон на низком  $t_{2g}$  уровне увеличивает стабильность системы на  $-2/5\Delta_o$  ( $-2 Dq$ ). Суммирование стабилизирующего и дестабилизирующего энергетических вкладов дает величину ЭСКП для данного комплекса (табл. 5).

При расчете ЭСКП в октаэдрических высокоспиновых комплексах (слабого поля) и в тетраэдрических комплексах не учитывают энергетические затраты на спаривание электронов, поскольку в таких комплексах сохраняется электронная конфигурация, характерная для

центрального иона в газообразном состоянии (в том числе не изменяется количество электронных пар).

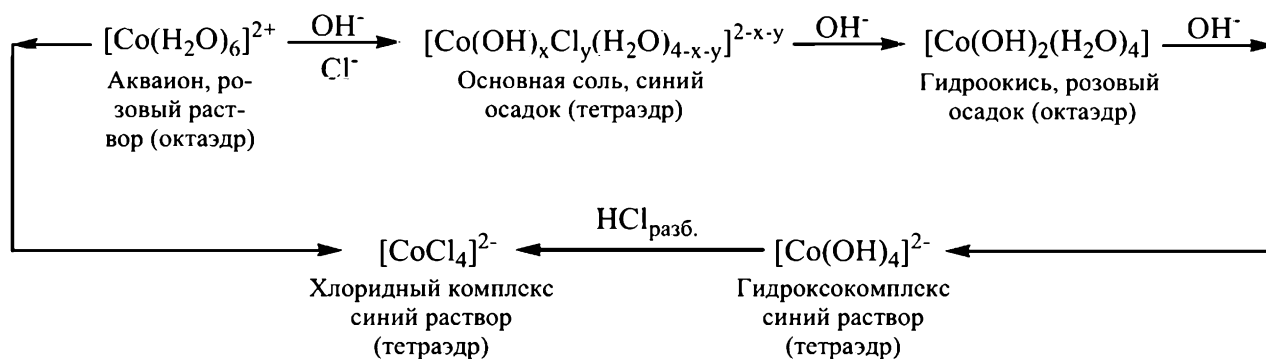
Это объясняется относительно малой величиной расщепления в тетраэдрическом поле и в слабом октаэдрическом поле: результатом является низкая величина ЭСКП, не компенсирующая затраты энергии на спаривание электронов при образовании низкоспиновых комплексов.

Примером влияния ЭСКП на вероятность реализации тетраэдрической и октаэдрической координации (слабое поле) может быть случай кислотно-основного равновесия в растворе комплексных соединений Co(II). Как видно из приведенной здесь схемы, смена розовой окраски на синюю в системе  $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^- - \text{H}^+ - \text{Cl}^-$  происходит неоднократно (она изменяется в зависимости от соотношения компонентов):

Таблица 5

Энергия стабилизации кристаллическим полем в октаэдрических комплексах (без учета энергии спаривания электронов)

$d^{0-10}$	Октаэдрическое поле ( $\Delta_o$ )					
	слабое поле лигандов			сильное поле лигандов		
	$t_{2g}^x$	$e_g^y$	ЭСКП	$t_{2g}^x$	$e_g^y$	ЭСКП
$d^0$	$x=0$	$y=0$	0	$x=0$	$y=0$	0
$d^1$	$x=1$	$y=0$	-2/5	$x=1$	$y=0$	-2/5
$d^2$	$x=2$	$y=0$	-4/5	$x=2$	$y=0$	-4/5
$d^3$	$x=3$	$y=0$	-6/5	$x=3$	$y=0$	-6/5
$d^4$	$x=3$	$y=1$	-3/5	$x=4$	$y=0$	-8/5
$d^5$	$x=3$	$y=2$	0	$x=5$	$y=0$	-10/5
$d^6$	$x=4$	$y=2$	-2/5	$x=6$	$y=0$	-12/5
$d^7$	$x=5$	$y=2$	-4/5	$x=6$	$y=1$	-9/5
$d^8$	$x=6$	$y=2$	-6/5	$x=6$	$y=2$	-6/5
$d^9$	$x=6$	$y=3$	-3/5	$x=6$	$y=3$	-3/5
$d^{10}$	$x=6$	$y=4$	0	$x=6$	$y=4$	0



Величина ЭСКП для  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдре (высокоспиновый комплекс, так как лиганды  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$  дают слабое поле) равна  $-4/5\Delta_o$ .

Тетраэдрические комплексы всегда высокоспиновые, поскольку при малой энергии ( $\Delta_t \sim 4/9\Delta_o$ ) перестройка в квадрат, сопровождающаяся спариванием электронов, не происходит. Для разбираемого случая  $d^7$ -электронной конфигурации ЭСКП в тетраэдрическом поле составляет  $-6/5\Delta_t$ , что отвечает  $-3/5\Delta_o$ . Таким образом, разница в величинах ЭСКП для тетраэдрического и слабого октаэдрического поля мала, и это может быть причиной равновероятного осуществления тетраэдрической и октаэдрической конфигурации.

Очевидно, что равная вероятность реализации октаэдрической высоко- и низкоспиновой координации возможна в том случае, когда значения ЭСКП для обоих способов координации одинаковы.

Расчет показывает (табл. 6), что такая ситуация возникает только при равенстве энергии расщепления ( $\Delta_0$ ) и энергии спаривания (P).

ТКП позволяет объяснить окрашенность комплексов, магнитные и другие свойства. Бесцветные комплексы, ионы которых содержат элементы с электронной  $d^{10}$ -конфигурацией ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ). Окрашены комплексы d-элементов, у которых полностью не заполнены d-орбитали ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ), окраска обусловлена электронными переходами с низшей d-орбитали на d-орбиталь с более высокой энергией.

Таблица 6

Условия равной вероятности реализации высоко- и низкоспиновой конфигурации комплексов

Электронная конфигурация	Октаэдрическое поле	Распределение электронов по подуровням	ЭСКП	Условие равновероятной реализации низко- и высоко-спинового состояния
$d^4$	Слабое	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-6/5 \Delta_0 + 3/5 \Delta_0$	$-3/5 \Delta_0 = -8/5 \Delta_0 + P$ , т.е. $\Delta_0 = P$
	Сильное	$t_{2g}^4 e_g^0$	$-8/5 \Delta_0 + P$	
$d^5$	Слабое	$t_{2g}^3 e_g^2$	$-6/5 \Delta_0 + 6/5 \Delta_0$	$0 = -2 \Delta_0 + 2P$ , т.е. $\Delta_0 = P$
	Сильное	$t_{2g}^5 e_g^0$	$-10/5 \Delta_0 + 2P$	
$d^6$	Слабое	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-8/5 \Delta_0 + 6/5 \Delta_0$	$-2/5 \Delta_0 = -12/5 \Delta_0 + 2P$ , т.е. $\Delta_0 = P$
	Сильное	$t_{2g}^6 e_g^0$	$-12/5 \Delta_0 + 2P$	
$d^7$	Слабое	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-10/5 \Delta_0 + 6/5 \Delta_0$	$-4/5 \Delta_0 = -9/5 \Delta_0 + P$ , т.е. $\Delta_0 = P$
	Сильное	$t_{2g}^6 e_g^1$	$-12/5 \Delta_0 + 3/5 \Delta_0 + P$	

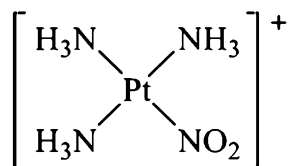
#### 17.4. Взаимное влияние лигандов

И.И. Черняев в 1926 г., изучая устойчивость комплексных соединений, открыл закономерность, называемую *трансвлиянием Черняева*: координированные в комплексных сферах лиганды оказывают эффективное влияние друг на друга при условии их взаимного транс-расположения.

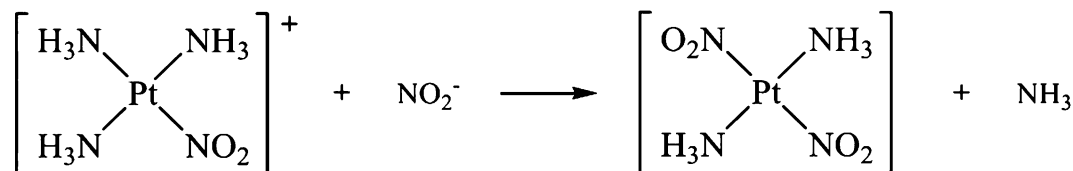
Под трансвлиянием той или иной группы (лигандов) Черняев понимал влияние ее на противоположную группу в смысле ослабления или упрочнения связи с центральным атомом.

Черняев расположил лиганды в порядке убывающей трансактивности в следующий ряд:  $\text{R}_2\text{S} > \text{NO}_2^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{OH}^- > \dots > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ .

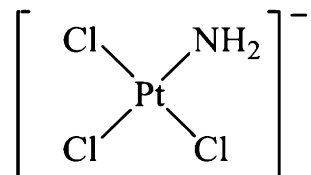
В комплексе



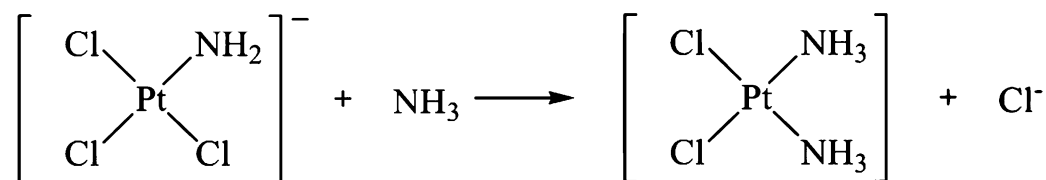
молекула  $\text{NH}_3$ , расположенная по одной диагонали с  $\text{NO}_2^-$ , более подвижна, чем две другие. Поэтому при введении во внутреннюю координационную сферу еще одной группы  $\text{NO}_2^-$  образуется *трансизомер*:



В комплексе



атом  $\text{Cl}^-$ , который находится в трансположении к  $\text{NH}_3$ , связан с комплексообразователем прочнее, поэтому в реакции замещения ионов хлора аммиаком образуется *цисизомер*:



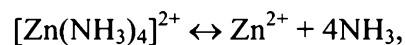
Закономерность трансвлияния дает возможность целенаправленно подходить к синтезу комплексных соединений.

### 17.5. Константы устойчивости комплексных ионов

Координационные соединения разнообразны не только по составу и структуре, но и по устойчивости внутренней координационной сферы.

Количественной характеристикой устойчивости комплексных ионов являются значения их *констант нестойкости*, или *констант устойчивости*.

Диссоциация комплексных ионов подчиняется закону действия масс и выражается константой равновесия:



$$K_o = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 4,0 \cdot 10^{-10}.$$

Константа диссоциации комплексного иона получила название *константы нестойкости*, обратная ей величина называется константой устойчивости:

$$K_y = \frac{1}{K_o} = \frac{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}.$$

Комплексный ион тем устойчивей, чем меньше его *константа нестойкости*.



### Контрольные вопросы и упражнения

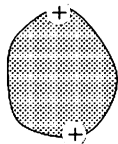
1. Какое место в периодической системе занимают элементы со свойствами типичных комплексообразователей? Чем это обусловлено?
2. Как зависит координационное число от электронной структуры и радиуса атома – или иона-комплексообразователя, природы лигандов?
3. Как с позиции теории ВС объяснить характер химических связей и координационное число в комплексах  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ?
4. Покажите на диаграмме, как снимается вырождение 3d-орбиталей в полях лигандов: октаэдрическом, тетраэдрическом, квадратном.
5. Чем объяснить, что ион  $\text{Co}^{3+}$  в комплексе  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  находится в состоянии с высоким спином, а в комплексе  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - с низким?
6. На следующих примерах поясните явления пара- и диамагнетизма в комплексах  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

## Глава 18. ОБЗОР МЕТАЛЛОВ

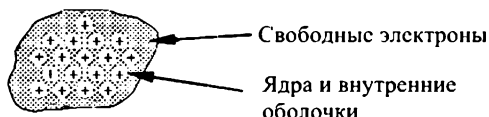
### 18.1. Свойства металлов. Металлическая связь

#### Связь атомов металла между собой.

**Металлическая связь** – сильно нелокализованная связь между положительными ионами в кристаллах металлов, которая осуществляется за счет притяжения небольшого числа электронов, свободно перемещающихся по кристаллу.



Большинство атомов металлов представлены *плотно упакованной решеткой положительных ионов*, окруженной *свободными внешними электронами*.



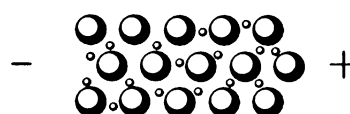
Плотно упакованные вертикальные слои решетки могут быть сложены вместе в последовательности аб аб аб, т.е. каждый следующий слой выстраивается вертикально вверх, или в последовательности абв абв абв, когда каждый третий слой вертикально выстраивается вверх. В первом случае образуются решетки с *плотнейшей гексагональной упаковкой*; примеры металлов с такой упаковкой – магний и цинк. Во втором случае образуются решетки с *плотнейшей кубической гранецентрированной упаковкой*; примеры металлов с такими решетками – алюминий и медь.

Некоторые металлы, например железо и хром, имеют другой тип кубической решетки, называемой *кубической объемноцентрированной*.

#### Свойства металлов

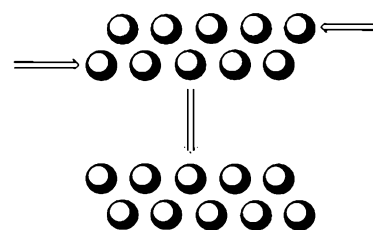
##### 1. Электропроводность

В металлической решетке сосредоточено множество *свободных* внешних электронов. Когда в системе возникает разность потенциалов, они начинают двигаться в направлении положительного (высокого) потенциала.



##### 2. Пластичность

Металлы можно сгибать или по-другому изменять их форму без разрывов связей. Свойство сгибаться под нагрузкой называется *пластичностью*. Свойство металлов сгибаться под давлением называется *ковкостью*. Пластичность определяется структурой металлов: плотно упакованные слои под нагрузкой могут скользить друг относительно друга без разрыва большинства связей.



Примеси к металлам нарушают строение металлической решетки, и металл становится менее пластичным. Поэтому сплавы отличаются большей твердостью по сравнению с чистыми металлами, входящими в их состав.

### Энергия металлической решетки

Для характеристики прочности связей в металлической решетке используется понятие *энергии решетки*.

Энергия металлической решетки ( $U^\circ$ , кДж/моль) – это энергия, необходимая для разрыва химических связей между отдельными атомами в решетке в 1 моле вещества:  $M(t.) \rightarrow M(g.)$

**Величинами, которые определяют энергию металлической решетки, являются: размер катиона, заряд катиона и тип решетки.**

1			2			3		
группа	Li	$U^\circ$ , кДж/моль	группа	Be	$U^\circ$ , кДж/моль	группа	Al	$U^\circ$ , кДж/моль
	Na	106		Mg	151			314

При перемещении *сверху вниз* по группам периодической системы химических элементов значения энергий металлической решетки *уменьшаются*, так как размер ионов возрастает. При перемещении *слева направо* по периодам системы химических элементов от группы 1 до групп 2 и 3 значения энергий металлической решетки *увеличиваются*, так как заряд ионов возрастает. Таким образом, наибольшие значения энергий металлической решетки соответствуют *небольшим ионам с большим зарядом*.

## 18.2. Получение металлов

### Основные факторы

Технология, по которой получают тот или иной металл, зависит от:

1. Содержания металла в исходном сырье.
2. Реакционной способности металла.
3. Требований, предъявляемых к степени очистки металла.

### Содержание металлов в сырье

Некоторые металлы, такие, как натрий, кальций, железо и алюминий, широко распространены в недрах Земли, в то время как медь, хром и цинк в больших количествах можно найти в природе только в отдельных месторождениях. Данные химического состава земной коры свидетельствуют о том, что железо и алюминий являются наиболее распространенными металлами.

Металл	Содержание в земной коре, %
Алюминий	8,1
Железо	5,0
Кальций	3,6

### Реакционная способность металлов

По периодической системе химических элементов можно судить о реакционной способности металлов в основных группах, за исключением групп переходных металлов. Хорошим показателем реакционной способности металлов является значение стандартного электродного потенциала ( $\phi$ ). Если металлы расположить в порядке возрастания  $E^0$  (э.д.с.), получится следующий ряд:

калий	Получают посредством электролиза расплава соединений или руды (электрометаллургия)
кальций	
натрий	
магний	
алюминий	Получают посредством химического восстановления в печи (пиromеталлургия)
титан	
хром	
цинк	
железо	Получают посредством термического разложения, а также путем вытеснения из растворов более активными металлами (гидрометаллургия)
медь	
серебро	

### Практическое значение металлов

К качеству двух основных промышленных металлов – железа и алюминия – предъявляются наиболее жесткие требования. Получение железа – наиболее дешевый процесс.

Железо используется для получения различных сплавов с разными свойствами.

Алюминий легкий и прочен (имеет высокое значение отношения прочности к весу), а также защищен от коррозии поверхностной оксидной пленкой. Однако получение алюминия обходится гораздо дороже по сравнению с железом. Алюминий также хорошо проводит электрический ток.

Медь широко используется в народном хозяйстве, благодаря ее физическим свойствам. Ковкость меди позволяет изготавливать из нее трубы и листы, хорошая электропроводность (при условии высокой степени чистоты) – провода и кабели, инертность – монеты с характерным цветом.

Титан по сравнению с другими металлами отличается наивысшим отношением прочности. Цинк широко используется для противокоррозионных защитных покрытий изделий, изготовленных из стали. Цинковое покрытие достигается либо гальваническим способом, либо анодированием.

### Основы электролитического восстановления металлов

1. Все руды, как твердые вещества ионного строения, характеризуются высокими точками плавления. Для их снижения к руде добавляют примеси, например криолит, снижающий точку плавления боксита с 2045 до 950°C.
2. Количество металла, восстановленного на катоде, зависит от силы электрического тока между электродами, поэтому на большинство ячеек подается ток очень большой силы.
3. Продуктами технологий такого типа являются очень активные металлы и неметаллы, поэтому ячейка должна быть устроена так, чтобы не допустить их контакта.
4. Получение металлов электрическим восстановлением – очень дорогая технология из-за больших затрат электроэнергии, необходимой для того, чтобы расплавить и восстановить руду.

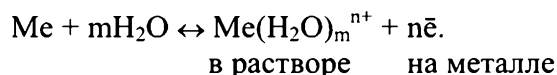
### Основы химического восстановления металлов

1. В этом процессе большое значение уделяется стоимости восстановителя. Углерод (кокс) является одним из самых дешевых материалов. В случае использования другого восстановителя, например металла, отличающегося высокой реакционной способностью, принимается во внимание экономическая целесообразность технологии.
2. Непрерывный процесс получения металла всегда дешевле, чем периодический, но спрос на металл различен и доходы от его реализации не всегда оправдывают капитальные затраты непрерывных технологий.
3. Металл, полученный таким способом, может быть загрязнен восстановителем и нуждается в дальнейшей очистке, например, при изготовлении стали из железа.

## 18.3. Электродные потенциалы

При погружении металлической пластины (электрода) в раствор одноименной соли положительные ионы, находящиеся на поверхности металла гидратируются и некоторое количество ионов переходит в раствор. Вследствие этого процесса на пластинке образуется избыток электронов, она заряжается отрицательно. В то же время гидратированные катионы металла, находящиеся в растворе, отбирая у металлической пластины электроны, образуют атомы металла, которые становятся частью кристаллической решетки. Этот процесс приводит к дефициту электронов и возникновению на пластинке положительного заряда.

Таким образом, между металлическим электродом и раствором устанавливается состояние динамического равновесия:



Равновесный процесс можно записать условно и без гидратационной воды:



В зависимости от того, какой из двух рассмотренных процессов преобладает, от положения приведенного равновесия находится знак и величина заряда поверхности.

Электрическое поле, возникающее вокруг электрода, вызывает неравномерное распределение ионов в растворе вблизи электрода. Если металлическая пластина заряжается отрицательно (рис. 16), катионы, притягиваются к поверхности, концентрируются вблизи нее. Анионы отталкиваются от поверхности, и их концентрация вблизи электрода будет понижена. В результате раствор вблизи поверхности приобретает заряд, противоположный по знаку заряда металла – образуется так называемый *двойной электрический слой*.

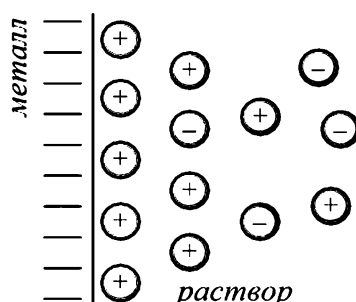


Рис.16. Образование двойного электрического слоя

Двойной слой имеет *диффузное строение*, это означает, что избыток катионов и недостаток анионов уменьшается по мере удаления от поверхности постепенно. Если поверхность металла заряжена положительно, наблюдается картина, обратная представленной на рис. 16.

Итак, при погружении металла в раствор соли этого же металла на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой и возникает определенный скачок потенциала, который называют *электродным потенциалом*. Абсолютную величину скачка потенциала нельзя измерить экспериментально. Поэтому электродные потенциалы измеряют относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принимают равным нулю.

#### 18.4. Ряд напряжений металлов

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

Располагая металлы в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов, можно получить ряд стандартных электродных потенциалов (открыт Н.Н. Бекетовым в 1965 году). Что вытекает из этого ряда:

1. Чем левее расположен металл в ряду напряжений, тем сильнее его восстановительная способность и тем слабее окислительная способность его иона в растворе.
2. Каждый металл восстанавливает ионы последующих металлов в электронейтральные атомы.
3. Только металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.

##### *Гальванические элементы.*

Рассмотрим электрохимическую систему, состоящую из двух электродов, погруженных в растворы их собственных солей. На рис.17 представлена схема такого элемента.

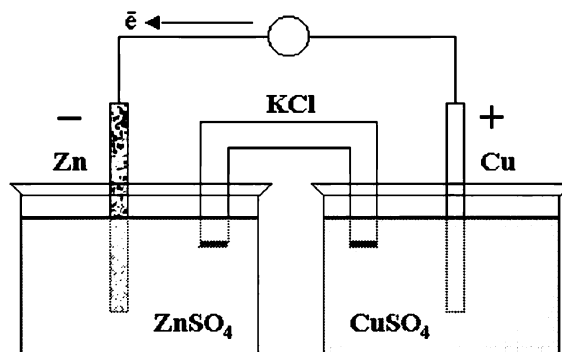
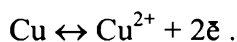
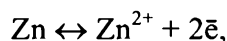
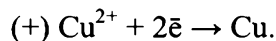
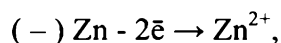


Рис. 17. Гальванический элемент Даниэля-Якоби

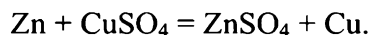
Растворы сульфата цинка и меди соединены между собой солевым мостиком – стеклянной трубкой, заполненной раствором хлорида калия. Солевой мостик препятствует смешиванию растворов, проводит электрический ток. Пока цепь разомкнута, на каждом из электродов возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:



Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи, т.е. при соединении цинка с медью металлическим проводником, электроны будут перемещаться с цинковой пластины на медную – в цепи пойдет электрический ток, равновесие на электродах нарушится. В соответствии с принципом Ле-Шателье, на электродах начнутся процессы, способствующие восстановлению равновесия (т.е. появлению на цинковом электроде избытка электронов):



Поскольку цепь замкнута, избыточные электроны будут перетекать на медную пластину. До тех пор пока цепь будет замкнута, цинковая пластина будет растворяться, на медной будет выделяться металлическая медь. Равновесие на электродах не установится, в цепи будет протекать ток. Просуммируем процессы, протекающие на электродах в замкнутом гальваническом элементе:



Суммарная электрохимическая реакция называется *токообразующей*. Обобщая сказанное, можно сформулировать правило: *в любом замкнутом гальваническом элементе на отрицательном электроде, называемом анодом, происходит окисление, а на положительном электроде – катоде – восстановление.*

Таким образом, гальванический элемент – это химический источник электрической энергии, который получается за счет окислительно-восстановительного процесса. При этом реакция окисления происходит на одном электроде (аноде), а реакция восстановления – на другом (катоде).

Условием работы гальванического элемента является требование положительного значения его ЭДС.

ЭДС ( $\Delta E$ ) равна разности электродных потенциалов. Так как  $\Delta E > 0$ , при ее расчете из большего электродного потенциала вычитают меньший электродный потенциал:

$$\Delta E = E_k - E_a$$

где  $E_k$  и  $E_a$  – величины равновесных потенциалов катода и анода.

В случае редокс реакции это можно представить как

$$\text{ЭДС}_{\text{р-ции}} = E_{\text{ок.}} - E_{\text{восс.}},$$

где  $E_{\text{ок.}}$  и  $E_{\text{восс.}}$  – соответственно, величины равновесных потенциалов пар окислителя и восстановителя, вступающих в реакцию.

Зависимость электродного потенциала от концентрации веществ, участвующих в электродных процессах, и от температуры выражается уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

где  $E^\circ$  – стандартный электродный потенциал;

$R$  – газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура;

$F$  – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);

$n$  – число электронов, участвующих в электродном процессе;

$[\text{Ox}]$  и  $[\text{Red}]$  – произведения концентраций (активностей) веществ, принимающих участие в соответствующей полуреакции в окислительной  $[\text{Ox}]$  и восстановительной  $[\text{Red}]$  формах.

## 18.5. Коррозия металлов. Методы защиты от коррозии

Самопроизвольное разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой называется *коррозией* (от латинского слова “corrodere” – разъедать).

По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию.

*Химическая коррозия* характерна для сред, не проводящих электрический ток. По условиям протекания коррозионного процесса различают: а) газовую коррозию – в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла при высоких температурах, например, окисление металла кислородом воздуха при высоких температурах; б) коррозию в неэлектролитах – агрессивных органических жидкостях, таких, как нефть и др.

*Электрохимическая коррозия металлов.* К электрохимической коррозии относятся все случаи коррозии в водных растворах. Электрохимическая коррозия может протекать: а) в электролитах – в водных растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде; б) в атмосфере любого влажного газа, в почве.

Основными способами защиты от газовой коррозии является легирование металлов, создание защитных покрытий и замена агрессивной газовой среды. Для изготовления аппаратуры, подвергающейся действию коррозионно-активных газов, применяют жаростойкие сплавы. Защита от газовой коррозии осуществляется также насыщением в горячем состоянии поверхности изделия некоторыми металлами, обладающими защитным действием. К таким ме-



таллам принадлежат алюминий и хром. Защитное действие этих металлов обусловлено образованием на их поверхности оксидной пленки.

К электрохимическим методам защиты металлов относятся *катодная* защита, *протекторная* защита и др. При катодной защите защищаемая конструкция или деталь присоединяется к отрицательному полюсу источника электрической энергии и становится катодом. В качестве анодов используют куски железа или специально изготовленные сплавы.

*Протекторная* защита осуществляется присоединением к защищаемому металлу большого листа, изготовленного из другого, более активного металла – протектора. В качестве протектора при защите стальных изделий применяют цинк или сплавы на основе магния.

#### Контрольные вопросы и упражнения

1. Физические и химические свойства металлов.
2. Какие из приведенных факторов влияют на положение металла в ряду напряжений: величина сродства к электрону атомов; величина ионизационного потенциала атомов; энергия кристаллической решетки металла; концентрация ионов металла в растворе?
3. Вычислите э.д.с. гальванического элемента  $\text{Ni}/\text{NiSO}_4 - \text{CoSO}_4/\text{Co}$ , если  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,001$  моль/л и  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1$  моль/л.
4. Укажите окислитель и восстановитель в химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, составленном из погруженных в растворы солей соответствующих металлов пластин цинка и магния; цинка и железа.

## Глава 19. СПЛАВЫ. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

В жидком состоянии большинство металлов растворяются друг в друге и образуют однородный жидкий сплав. При кристаллизации из расплавленного состояния различные металлы ведут себя по-разному. Различают три основных случая:

1. *Диаграмма состояния для сплавов, образующих металлическую смесь индивидуальных компонентов.*

В твердом состоянии сплавляемые металлы не растворяются и химически не взаимодействуют друг с другом. При этом образуется механическая смесь, т.е. сплав состоит из кристаллов одного и другого компонентов. Например, рассмотрим диаграмму состояния системы Pb – Sb (рис.18.)

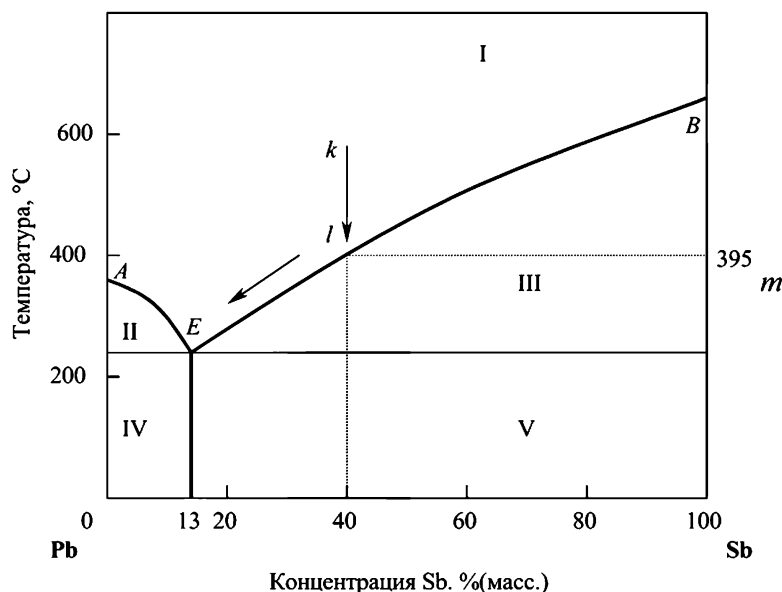


Рис.18. Диаграмма состояния системы Pb – Sb

Точки *A* и *B* на диаграмме – это температуры плавления компонентов системы: свинца (327°C) и сурьмы (631°C). В сплавах рассматриваемого типа добавка одного компонента к другому, согласно закону Рауля, понижает начала его кристаллизации (затвердевания). Кривая *AE* показывает температуру кристаллизации свинца из расплавов, богатых свинцом, а кривая *BE* – температуру кристаллизации сурьмы из расплавов, богатых сурьмой. Видно, что по мере увеличения содержания второго компонента температуры кристаллизации как свинца, так и сурьмы, понижаются. Точка *E* принадлежит обеим кривым: из расплава, состав которого отвечает этой точке, кристаллизуются одновременно оба металла. Эта совместная кристаллизация происходит при самой низкой температуре. Отвечающий точке *E* состав называется *эвтектическим* составом, а соответствующий сплав – *эвтектическим* сплавом, или просто *эвтектикой*.

Рассмотрим подробнее процесс кристаллизации расплава. Пусть будет расплав, содержащий 40% Sb и 60%Pb (точка *k* на рис.18). При охлаждении этого расплава до 395°C (точка *l*) из него начнут выпадать кристаллы. Это будут кристаллы избыточного по сравнению с эвтектикой компонента, в данном случае – сурьмы. Теперь сплав стал двухфазным. На диаграмме состояния ему отвечают две точки: точка *l* (расплав) и точка *m* (кристаллы сурьмы). Кристаллизация некоторого количества сурьмы изменит состав расплава: он станет беднее сурьмой и, следовательно, богаче свинцом. Точка на диаграмме, отвечающая расплаву, сместится немного влево. Поскольку охлаждение продолжается, эта точка вновь дойдет до кривой – из расплава снова выпадет какое-то количество кристаллов сурьмы. Таким образом, по

мере охлаждения и кристаллизации точка, отвечающая расплаву, движется вниз и влево по кривой кристаллизации сурьмы, а точка, отвечающая кристаллам сурьмы, - вниз по правой вертикальной оси. Когда расплав достигнет эвтектического состава, из него станут выпадать очень мелкие кристаллы обоих компонентов (эвтектика), пока не закристаллизуется все взятое количество вещества. Получившийся сплав будет представлять собой смесь эвтектики с кристаллами сурьмы.

2. *Диаграмма состояния для сплавов, образующих химические соединения.* Сплаваемые металлы взаимодействуют друг с другом, образуя химическое соединение. На рисунке 19 приведена диаграмма состояния системы Mg – Pb.

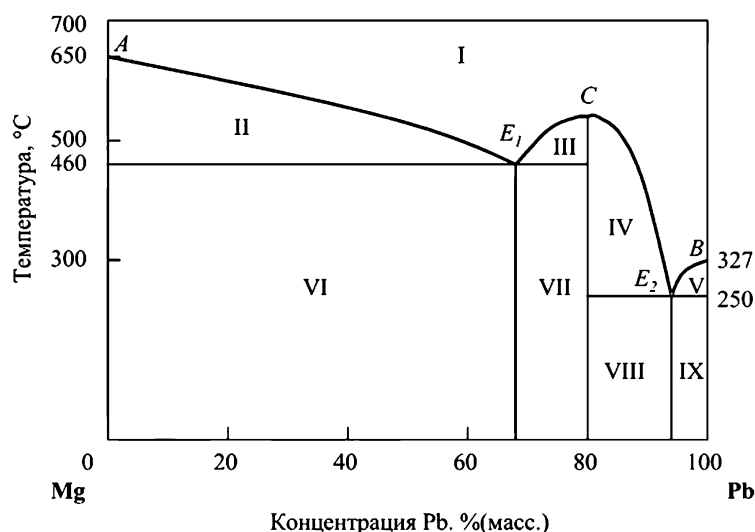


Рис. 19. Диаграмма состояния системы Mg – Pb

От остальных диаграмм эта диаграмма отличается наличием максимума на кривой начала кристаллизации. Этот максимум (точка C) отвечает температуре плавления соединения Mg<sub>2</sub>Pb. На диаграмме имеются две эвтектики E<sub>1</sub> и E<sub>2</sub>. Эвтектика E<sub>1</sub> представляет собой смесь кристаллов Mg и Mg<sub>2</sub>Pb, а эвтектика E<sub>2</sub> – кристаллов Pb и Mg<sub>2</sub>Pb.

На рис.19 области I отвечает жидкий сплав, областям II–V – равновесия жидкого сплава и соответствующих кристаллов, а областям VI–IX – твердые сплавы.

3. *Диаграмма состояния для сплавов с неограниченной растворимостью в твердом состоянии.* При этом для одних металлов их взаимная растворимость в твердом состоянии неограниченна, другие же растворимы друг в друге до определенных концентраций. На рис.20 приведена диаграмма состояния системы Ag–Au, представляющая собой пример диаграмм этого типа.

Как и в предыдущих случаях, точки A и B показывают температуры плавления компонентов. Вид кривых плавления (нижняя кривая) и затвердевания (верхняя кривая) обусловлен в этом случае тем, что кристаллы, выделяющиеся при охлаждении расплава, всегда содержат оба компонента (кроме, конечно, кристаллизации серебра или золота).

Диаграммы состояния позволяют решать ряд вопросов, касающихся природы сплавов: устанавливать строение сплавов; число и состав соединений, образуемых сплаваемыми металлами; состав эвтектики и др.

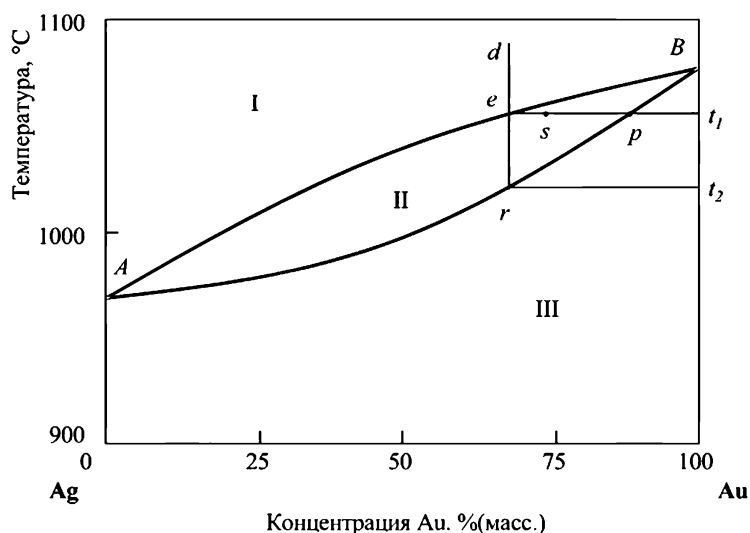


Рис.20. Диаграмма состояния системы Ag–Au

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Имеется 400 г сплава олова со свинцом, содержащего (по массе) 30% олова и 70% свинца. Какой из этих металлов и в каком количестве находится в сплаве в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику, если последняя содержит 64% (масс.) олова и 36% (масс.) свинца?
2. Какой металл будет выделяться при охлаждении жидкого сплава меди и алюминия, содержащего 25% (масс.) меди, если эвтектика включает 32,5% (масс.) меди? Какую массу этого металла можно выделить из 200 г сплава?
3. При сплавлении магния и свинца образуется интерметаллическое соединение, содержащее 81% (масс.) свинца. Установить формулу соединения и рассчитать, сколько граммов этого соединения находится в 1 кг сплава, образованного равными массами магния и свинца.
4. Для получения металлического титана используют методы металлотермии, электролиза, термического разложения соединений. Оценить термическую возможность использования алюминия для восстановления титана из его диоксида, цинка – для восстановления титана в водном растворе.
5. Применимы ли для получения металлического марганца методы гидро- и электросталлургии? Рассмотреть возможность использования цинка и магния.

## Глава 20. ЭЛЕМЕНТЫ IVA-ПОДГРУППЫ

### 20.1. Общая характеристика элементов

К IVA-подгруппе элементов, помимо типических, относятся элементы подгруппы германия: Ge, Sn и Pb. Их валентная электронная конфигурация  $ns^2np^2$ ; отсюда следует, что они проявляют степени окисления -4, 0, +2, +4.

В ряду **Ge – Sn – Pb**:

- потенциалы ионизации уменьшаются;
- атомные радиусы возрастают;
- величина координационного числа в простых веществах возрастает от 4 до 12;
- устойчивая степень окисления в соединениях уменьшается от +4 до +2;
- металлические свойства возрастают.

Эти особенности обусловлены сближением внешних энергетических уровней электронов с ростом главного квантового числа, что приводит к доступности вакантной 6d-орбитали свинца для валентных электронов.

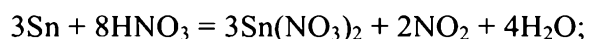
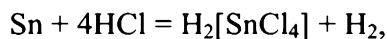
Ge   Sn   Pb	
<b>В природе</b> Содержание элементов подгруппы германия в природе невелико: Ge ( $7 \cdot 10^{-4}$ ), Sn ( $4 \cdot 10^{-3}$ ), Pb ( $1,6 \cdot 10^{-3}$ )%. Минералы: аргиродит ( $4Ag_2S \cdot GeS_2$ ), германит ( $3Cu_2S \cdot FeS \cdot 2GeS_2$ ), станнит ( $Cu_2S \cdot FeS \cdot SnS_2$ ), англезит $PbSO_4$ , церуссит $PbCO_3$ .	<b>Физические свойства</b> Ge – хрупкое вещество серебристо-серого цвета с металлическим блеском, полупроводник. Sn – серебристо-белый легкоплавкий металл при обычных условиях. Устойчивая при комнатной температуре $\beta$ -модификация олова (белое олово) при $13,2^\circ C$ переходит в алмазоподобную $\alpha$ -модификацию (серое олово). Pb – серебристо-белый металл с синеватым отливом. Полиморфных модификаций не имеет.

#### Химические свойства

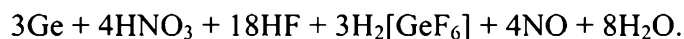
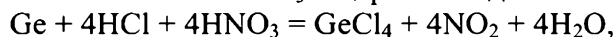
##### 1. Взаимодействие с кислотами

а) в ряду напряжений Ge стоит после водорода. Поэтому с разбавленными и концентрированными кислотами, не являющимися окислителями, он не реагирует;

б) Sn и Pb стоят перед водородом

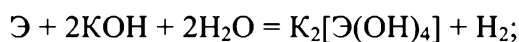


в) германий растворяется в смеси  $HF + HNO_3$  и царской водке:

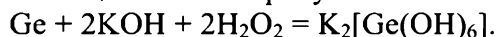


##### 2. Взаимодействие со щелочами

а) с растворами щелочей олово и свинец реагируют с выделением водорода при нагревании, образуя гидроксокомплексы:



б) Германий взаимодействует со щелочами в присутствии окислителей:



3. Все три вещества реагируют с галогенами и с халькогенами, германий и олово, кроме того, с фосфором и мышьяком. Реагируют они и с более электроположительными металлами.

## 20.2. Соединения элементов подгруппы германия

Гидриды	
<b>Получение</b>	Гидриды элементов подгруппы германия общей формулы $\text{ЭH}_2$ нехарактерны. Хорошо изучены высшие гидриды элементов $\text{ЭH}_4$ , кроме $\text{PbH}_4$ $\text{Mg}_2\text{Ge} + 4\text{HCl} = 2\text{MgCl}_2 + \text{GeH}_4.$
<b>Физические свойства</b>	$\text{ЭH}_4$ – все трудносжижаемые газы, жидкие и твердые вещества (полимеры) с преимущественно ковалентной связью.
<b>Химические свойства</b>	а) водой эти гидриды быстро гидролизуются: $\text{GeH}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{Ge}(\text{OH})_4] + 4\text{H}_2;$ б) гидриды легко окисляются кислородом воздуха: $\text{GeH}_4 + \text{O}_2 = \text{GeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$
Оксиды	
	Известны два ряда характеристических оксидов и гидроксидов, отвечающих степеням окисления $\text{Э}(\text{+2})$ и $\text{Э}(\text{+4})$ .
<b>Получение</b>	1. $\text{SnO}$ получают взаимодействием растворов солей $\text{Sn}(\text{+2})$ со щелочью: $\text{SnCl}_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaCl} + \text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}.$ 2. Диоксид свинца можно получить лишь косвенным путем, например гидролизом соединений $\text{Pb}(\text{+2})$ в присутствии сильных окислителей: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH}.$
<b>Физические свойства</b>	$\text{GeO}$ является полупродуктом термического окисления германия при низких температурах (порядка $600^\circ\text{C}$ ) и обладает повышенной летучестью (сублимирует при $710^\circ\text{C}$ ). Промежуточные оксиды $\text{Pb}_2\text{O}_3$ и $\text{Pb}_3\text{O}_4$ представляют собой смешанные оксиды свинца $\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ и $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ .
<b>Химические свойства</b>	1. Все оксиды элементов подгруппы германия малорастворимы в воде, поэтому соответствующие им гидроксиды могут быть получены только косвенным путем. 2. Низшие оксиды легко взаимодействуют с кислотами: $\text{ЭO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ЭSO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$ Высшие оксиды $\text{ЭO}_2$ в кислотах труднорастворимы. 3. Со щелочами высшие оксиды $\text{ЭO}_2$ реагируют с образованием германатов, станнатов и плюмбатов: $\text{GeO}_2 + \text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6].$ Стабильность оксидов элементов подгруппы германия можно проиллюстрировать схемой

	<div style="text-align: center;"> </div> <p>Таким образом, в ряду Ge – Sn – Pb происходит увеличение стабильности низшей степени окисления в соответствии с нарастанием металлических свойств и эффектом инертной пары <math>6s^2</math>.</p>
--	---

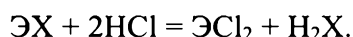
Гидроксиды	
<b>Получение</b>	Все оксиды элементов подгруппы германия малорастворимы в воде, поэтому соответствующие им гидроксиды могут быть получены косвенным путем.
<b>Физические свойства</b>	Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ представляют собой гидратные формы с переменным содержанием воды $\text{ЭО} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .
<b>Химические свойства</b>	<p>Все гидроксиды <math>\text{Э}(\text{OH})_2</math> и <math>\text{Э}(\text{OH})_4</math> амфотерны. В ряду низших гидроксидов при переходе от Ge к Pb усиливаются основные свойства, а у высших гидроксидов нарастают кислотные свойства в обратном направлении. Низшие гидроксиды при взаимодействии со щелочами образуют в растворе гидроксокомплексы <math>[\text{Э}(\text{OH})_4]^{2-}</math> и соответствующие гидроксосоли – германиты, станниты, плюмбиты, например:</p> $\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4].$ <p>Поскольку высшие гидроксиды германия и олова не отвечают простым формам <math>\text{H}_3\text{ЭO}_3</math> или <math>\text{H}_3\text{ЭO}_4</math>, их свойства сильно зависят от количества присоединенной воды. В зависимости от условий получения их свойства могут сильно различаться. Например, свежесажженный гидроксид <math>\text{Sn}(+4)</math> (<math>\alpha</math>-оловянная кислота) растворяется в концентрированной соляной кислоте:</p> $\text{Sn}(\text{OH})_4 + 6\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 4\text{H}_2\text{O}.$ <p>С течением времени осадок <math>\alpha</math>-оловянной кислоты теряет способность взаимодействовать с <math>\text{HCl}</math>. Такой гидроксид <math>\text{Sn}(+4)</math>, потерявший часть воды, называется <math>\beta</math>-оловянной кислотой.</p>

Галогениды	
<b>Получение</b>	Элементы подгруппы германия взаимодействуют с галогенами, при этом образуются галогениды германия и олова $\text{ЭГ}_4$ , но $\text{PbГ}_2$ . Косвенным путем могут быть получены и менее характерные $\text{GeГ}_2$ и $\text{SnГ}_2$ , а также $\text{PbГ}_4$ (кроме $\text{PbBr}_4$ и $\text{PbI}_4$ ).
<b>Физические свойства</b>	Все дигалогениды $\text{ЭГ}_2$ – твердые вещества, легкоплавки. Дигалогениды свинца являются тугоплавкими координационными кристаллами. В противоположность дигалогенидам тетрагалогениды элементов подгруппы германия представляют собой преимущественно ковалентные соединения. Среди них встречаются и газы, и жидкости, и молекулярные кристаллы с невысокими температурами плавления.

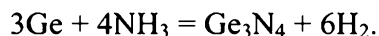


<b>Химические свойства</b>	<p>Все дигалогениды германия очень неустойчивы, являются сильными восстановителями и способны диспропорционировать:</p> $2\text{GeF}_2 \leftrightarrow \text{Ge} + \text{GeF}_4.$ <p>Все <math>\text{ЭГ}_4</math> склонны к глубокому гидролизу, поскольку для <math>\text{Э}(+4)</math> основные свойства выражены очень слабо:</p> $\text{ЭCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{Э}(\text{OH})_6] + 4\text{HCl}.$ <p>Дигалогениды проявляют склонность к комплексообразованию:</p> $2\text{KF} + \text{ЭF}_4 \rightarrow \text{K}_2[\text{ЭF}_6],$ $2\text{HCl} + \text{SnCl}_4 \rightarrow \text{H}_2[\text{SnCl}_6].$
----------------------------	--

**Халькогениды** элементов подгруппы образуют 2 ряда: монохалькогениды  $\text{ЭХ}$  и дихалькогениды  $\text{ЭХ}_2$ . Все халькогениды  $\text{ЭХ}$  и  $\text{ЭХ}_2$  устойчивы при обычных условиях по отношению к воде и кислороду воздуха. В концентрированных минеральных кислотах  $\text{ЭХ}$  растворяются:



**Нитриды.** Устойчивый нитрид известен лишь для германия, его получают путем нагревания германия в токе аммиака:



### Применение

Олово используется, главным образом, для лужения железа – получения «белой жести», которая расходуется в основном в консервной промышленности. Оловянная фольга (станиоль) применялась для изготовления конденсаторов (сейчас олово вытесняется алюминиевой фольгой). Из свинца делают аккумуляторные пластины, обкладки электрических кабелей, свинец применяется для защиты от радиоактивных и рентгеновских излучений, в качестве коррозионно-стойкого материала используется в химической промышленности. Оба металла применяются для изготовления легкоплавких сплавов.

Соединения  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ .  $\text{GeO}_2$  применяется в производстве оптического стекла. Диоксид олова – в керамической промышленности для изготовления эмалей и глазурей.  $\text{SnCl}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  в основном используют при крашении в качестве протравы, применяют для получения других соединений олова.

Из соединений свинца (II)  $\text{PbO}$  применяется в производстве оптического стекла, хрусталя, глазурей и олиф.  $\text{PbCrO}_4$  (оранжевокрасного цвета) входит в состав минеральных красок.  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  используют для изготовления свинцовых белил. Малорастворимый  $\text{SnF}_6$  применяют как фторсодержащую добавку к зубным пастам. В последнее время большое теоретическое и практическое значение приобретают олово и свинецорганические соединения.

### Контрольные вопросы и упражнения

- Сравнительная характеристика свойств элементов подгруппы германия.
- Как взаимодействует германий: а) с соляной кислотой; б) с серной кислотой; в) с азотной кислотой; г) со щелочами?
- Напишите уравнения реакций:
  - $\text{SnCl}_2 + \text{Zn} \rightarrow$
  - $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$
  - $\text{SnCl}_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{HCl} \rightarrow$
  - $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4] + \text{NaOH} + \text{BiCl}_3 \rightarrow$
- Как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов в рядах  $\text{Ge}(\text{OH})_2 - \text{Pb}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ge}(\text{OH})_4 - \text{Pb}(\text{OH})_4$ ?
- Как изменяются окислительно-восстановительные свойства соединений в рядах  $\text{Ge}(\text{II}) - \text{Pb}(\text{II})$  и  $\text{Ge}(\text{IV}) - \text{Pb}(\text{IV})$ ?

## Глава 21. ЭЛЕМЕНТЫ IIIА-ПОДГРУППЫ

### 21.1. Общая характеристика элементов IIIА-подгруппы

К р-элементам IIIА-подгруппы периодической системы относятся: бор (В), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In), таллий (Tl).

Некоторые основные характеристики элементов IIIА-подгруппы приведены ниже:

Свойства	В	Al	Ga	In	Tl
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
Атомный радиус, нм	0,091	0,143	0,139*	0,166	0,171
Ионный радиус $\text{Э}^{3+}$ , нм	0,023	0,057	0,062	0,092	0,105
Потенциалы ионизации, В			увеличивается		
$I_1: \text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e}$	8,298	5,986	5,998*	5,786	6,108
$I_2: \text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} + \bar{e}$	25,155	18,828	20,154	18,869	20,428
$I_3: \text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + \bar{e}$	37,930	28,477	30,71*	28,03	28,83
ОЭО	2,0	1,5	1,6	1,7	1,9
Простые вещества:					
Т. пл., °С	2040	660,2	28,8	156,2	304,5
Т. кип. °С	2550	2270	2070	2075	1457
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,34	2,70	5,90	7,31	11,85

\* явление вторичной периодичности

В ряду В – Al – Ga – In – Tl:

1. С увеличением атомного номера элементов энергия ионизации атомов уменьшается, возрастают металлические свойства: бор – неметаллический, таллий – металлический элемент.
2. Растет устойчивость соединений, в которых эти элементы проявляют более низкие степени окисления ( $\text{Tl}^+$ ), что связано с ростом поляризующего действия ионов со степенью окисления +3 по мере увеличения их радиуса.

### 21.2. Алюминий

#### Общая характеристика элемента

Алюминий расположен в III группе, главной подгруппе. Электронная конфигурация атома –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ . Он занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами. Для алюминия наиболее характерна степень окисления +3, координационные числа 6 и 4.

#### В природе

Алюмосиликаты – соли, образованные оксидами алюминия, кремния, щелочных и щелочноземельных металлов;  
бокситы –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  
глины –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ;  
нефелины –  $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ ;  
корунд – минерал  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
криолит – минерал  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$  или  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ .

**Получение** – алюминий получают электролиз боксита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Руда, боксит

Очистка от примесей

обезвоживание

Электролиз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : при температуре  $950^\circ\text{C}$  в расплаве криолита  $[\text{Na}_3\text{AlF}_6]$ , так как оксид алюминия не проводит электрический ток.

На катоде:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + \text{AlO}_3^{3-}$ ,  
 $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^0$ .

На аноде:  $4\text{AlO}_3^{3-} + 12\text{e}^- \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$ .

**Физические свойства**

Алюминий, серебристый металл, легкий и прочный; электрическая проводимость и теплопроводность высокие; легко поддается обработке; легко образует сплавы. Алюминий широко применяется в народном хозяйстве благодаря высокому значению прочности, устойчивости к коррозии (результат защитного действия пленки оксида на поверхности) и хорошей электропроводности. Это один из двух наиболее важных для промышленности металлов.

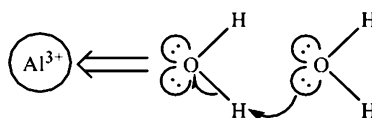
**Химические свойства алюминия** обусловлены небольшим размером и большим зарядом его иона. Эти два фактора приводят к высокой плотности заряда и, таким образом, к высокой степени поляризации.

Высокая степень поляризации алюминия:

1. Приводит к поляризации всех анионов, но наименьшие по размеру анионы образуют ковалентные связи:



2. Способствует переносу протона в молекулах воды:



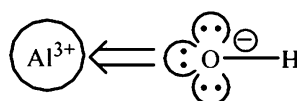
3. Алюминий химически активный металл:

$2\text{Al} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{AlCl}_3$  ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) – на холоде;

$2\text{Al} + 3\text{S} = 2\text{Al}_2\text{S}_3$  (N, C) – при нагревании;

$\text{Al} + \text{H}_2 \neq$  не реагирует.

4. Притягивает лиганды для образования комплексных ионов:



В ряду напряжений алюминий стоит намного левее водорода ( $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66 \text{ В}$ ).

1.	$4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$ – покрывается прочной пленкой оксида.
2.	$2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ – реакция протекает только после удаления оксидной пленки.
3.	$2\text{Al} + 6\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2\uparrow$ – растворяется в щелочах. гидроксоалюминат
4.	$2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ .
5.	алюминий не взаимодействует с холодными концентрированными серной и азотной кислотами – становится “пассивным” (покрывается защитным слоем оксидов).
6.	Ионы алюминия подвергаются гидролизу с образованием кислоты: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{в.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \leftrightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}(\text{в.}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{в.}).$
Ионы алюминия осаждаются гидроксидом натрия, но переходят в раствор при его избытке: $\text{Al}^{3+}(\text{в.}) + 3\text{OH}^-(\text{в.}) = \text{Al}(\text{OH})_3(\text{т.}) + \text{OH}^-(\text{в.}) = \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{в.}).$	

### 21.3. Алюминий и его соединения

Оксиды	
<b>Получение</b>	При нагревании алюминий энергично взаимодействует с кислородом, образуя оксид алюминия (III): $2\text{Al}(\text{к.}) + 3\text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к.}) - 1650 \text{ кДж/моль}$
<b>Физические свойства</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3$ – очень твердое, тугоплавкое соединение, т.пл. $2072^\circ\text{C}$ , т. кип. $\sim 3500^\circ\text{C}$ . Известны три его модификации: $\alpha$ , $\beta$ и $\gamma$ . Чаще встречается $\alpha$ -форма – корунд.
<b>Химические свойства</b>	Прочность связи $\text{Al}-\text{O}$ , включающей донорно-акцепторное взаимодействие за счет свободной d-орбитали атома алюминия и неподеленной электронной пары атома кислорода, объясняет химическую стойкость $\text{Al}_2\text{O}_3$ , его тугоплавкость и твердость, обилие природных соединений, содержащих связи $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ . При комнатной температуре корунд не взаимодействует с водой, кислотами, щелочами. Кристаллические модификации $\text{Al}_2\text{O}_3$ химически очень стойки, не взаимодействуют с водой и кислотами. Щелочами разрушаются лишь при длительном нагревании. Вследствие высокого сродства к кислороду алюминий активно восстанавливает многие металлы из оксидов (алюмотермия). Оксид алюминия является амфотерным соединением, растворяется как в кислотах, так и основаниях. Как основание: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т.}) + 6\text{H}_3\text{O}^+(\text{в.}) = 2\text{Al}^{3+}(\text{в.}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ Как кислота: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т.}) + 2\text{OH}^-(\text{в.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) = 2\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{в.})$

Гидроксиды	
<b>Получение</b>	$\text{Al}(\text{OH})_3$ получают действием щелочи на растворы солей алюминия: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4.$
<b>Физические свойства</b>	Формула $\text{Al}(\text{OH})_3$ условна, осажденный гидроксид алюминия содержит большое количество связанной воды, поэтому точнее изображать его формулу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . При высушивании получается продукт, состав которого близок к $\text{AlO}(\text{OH})$ или (в другой записи) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . $\text{Al}(\text{OH})_3$ – полимерное соединение. Так, природный гидроксид (минерал гидраргиллит) имеет слоистую кристаллическую решетку. Получаемый по обменной реакции гидроксид – студенистый белый осадок. Состав и структура осадка существенно зависят от способа получения и хранения.

<b>Химические свойства</b>	<p><math>\text{Al}(\text{OH})_3</math> – типичное амфотерное соединение, реагирует с кислотами и щелочами:</p> $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+},$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}.$ <p>В отличие от многих гидроксидов d-элементов, гидроксид алюминия не растворяется в растворе аммиака.</p> <p>В зависимости от среды образуются комплексные либо катионы, либо анионы:</p> $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \xrightleftharpoons[\text{OH}_3^-]{\text{OH}^-} \text{Al}(\text{OH})_3 \xrightleftharpoons[\text{OH}_3^-]{\text{OH}^-} [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$
----------------------------	--

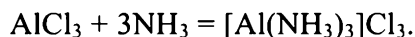
<b>Галогениды</b>	
<b>Получение</b>	<p>Галогениды алюминия <math>\text{AlHal}_3</math> можно получить прямым взаимодействием простых веществ. Основной способ получения <math>\text{AlF}_3</math> основан на действии безводного <math>\text{HF}</math> на <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> или <math>\text{Al}</math>:</p> $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} \rightarrow 2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O},$ <p>а получение <math>\text{AlCl}_3</math> на хлорировании <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> в присутствии угля (при 500-550°C).</p>
<b>Физические свойства</b>	<p><math>\text{AlHal}_3</math> в обычных условиях – бесцветные кристаллические вещества. <math>\text{AlF}_3</math> – малорастворимое и тугоплавкое вещество, остальные галогениды алюминия хорошо растворимы не только в воде, но и во многих органических растворителях, легкоплавки и летучи. В расплавленном состоянии они неэлектропроводны. Они “дымят” на воздухе вследствие испарения, поглощения паром влаги и образования твердых кристаллогидратов. Растворение <math>\text{AlHal}_3</math> в воде сопровождается выделением большого количества теплоты.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>В отличие от типичных солей галогениды алюминия (кроме <math>\text{AlF}_3</math>) весьма реакционно-способные вещества. Взаимодействие <math>\text{AlHal}_3</math> с водой сопровождается значительным выделением теплоты. При этом они сильно гидролизуются, но в отличие от типичных кислотных галогенидов неметаллов их гидролиз неполный и обратимый.</p> <p>Со фторидами щелочных металлов <math>\text{AlF}_3</math> образует фтороалюминаты, содержащие октаэдрический ион <math>[\text{AlF}_6]^{3-}</math>; наиболее важным из них является криолит <math>\text{Na}_3\text{AlF}_6</math>.</p> <p><math>\text{AlF}_3</math>: ионная связь, температура плавления 1290°C.</p> <p><math>\text{AlCl}_3</math>: ковалентная связь, сублимируется при температуре 183°C.</p>

<b>Сульфиды</b>	
<b>Получение</b>	<p>Если поджечь смесь порошкообразных алюминия и серы, они бурно взаимодействуют, образуя сульфид <math>\text{Al}_2\text{S}_3</math>:</p> $2\text{Al} + 3\text{S} \rightarrow \text{Al}_2\text{S}_3 \text{ (при температуре красного каления)}$
<b>Физические и химические свойства</b>	<p><math>\text{Al}_2\text{S}_3</math> – это кристаллическое вещество (т.пл. 1100°C), полностью гидролизуется даже следами влаги в воздухе.</p> <p>При сплавлении <math>\text{Al}_2\text{S}_3</math> с основными сульфидом образуются полимерные сульфидоалюминаты состава <math>\text{M}^{+1}\text{AlS}_2</math> и <math>\text{M}^{+2}(\text{AlS}_2)_2</math>. Они малоустойчивы, в водных растворах легко разлагаются.</p> <p><math>\text{Al}_2\text{S}_3</math> при взаимодействии с водой полностью гидролизуется:</p> $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}.$

## Комплексные соединения алюминия

Обладают высокой устойчивостью благодаря сильному поляризующему действию трехзарядного катиона  $Al^{3+}$ , имеющего малый размер.  $Al^{3+}$  в своих комплексных соединениях в большей мере тяготеет к образованию связей с “жестким” кислородом, а не с “мягким” азотом (или серой).

В безводных средах комплексные аммиакаты  $Al^{3+}$  могут быть получены, например, по реакции:



Наибольшей устойчивостью в воде обладают комплексные соединения с анионами  $F^-$ ,  $OH^-$  и с полидентатными O- и N-донорными лигандами.

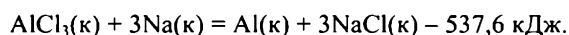
### Применение

Благодаря высокой твердости, искусственно получаемые монокристаллы корунда  $Al_2O_3$  (в частности, рубины) используют как опорные камни в точных механизмах. Искусственные рубины используют в качестве квантовых генераторов (лазеры). Цеолиты являются катализаторами, ионообменниками. Наибольшее применение для получения  $Al$ ,  $F_2$ , эмалей, стекла и пр. имеет  $Na_3AlF_6$ .

Применяются комплексы  $Al$  в особенности  $Li[AlH_4]$  в органическом синтезе,  $Al[BH_4]_3$  – чрезвычайно реакционноспособен, перспективен, как ракетное топливо.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Напишите электронную конфигурацию атома алюминия. Какие валентные состояния характерны для этого элемента?
2. Как относится алюминий к кислороду воздуха, к воде, кислотам? Чем объясняется устойчивость алюминия по отношению к азотной кислоте?
3. Чем объяснить некоторое уменьшение основных и усиление кислотных свойств гидроксидов при переходе от  $Al(OH)_3$  к  $Ga(OH)_3$ ?
4. Как изменяется растворимость в кислотах оксидов в ряду  $Ga_2O_3 - Ti_2O_3$ ?
5. Пользуясь табличными данными по энтальпиям образования, вычислите  $\Delta H$   $AlCl_3(к)$ , исходя из термодимического уравнения:



## 21.4. Подгруппа галлия

### Общая характеристика галлия, индия, таллия

Подгруппа галлия расположена в IIIA-подгруппе непосредственно после семейств d-элементов. В устойчивых к действию воздуха и воды соединениях галлий и индий проявляют степень окисления +3. Для таллия известно много соединений со степенью окисления +3 и +1, причем степень окисления +1 более характерна.

#### Содержание в земной коре

	Ga	In	Tl
%	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$

Эти элементы принадлежат к числу редких и во сколько-нибудь значительных концентрациях в природе не встречаются.

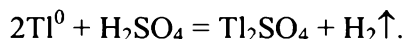
#### Физические свойства

Галлий, индий, таллий – серебристо-белые металлы, мягкие, легкоплавкие. Т. кип. галлия гораздо выше, чем у других легкоплавких металлов, вследствие чего он имеет самый большой температурный интервал. В отличие от других металлов кристаллическая решетка галлия образована двухатомными молекулами.

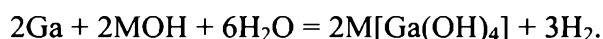


### Химические свойства

В ряду напряжений галлий, индий и таллий располагаются до водорода. На холоду они медленно растворяются в разбавленных минеральных кислотах, а при нагревании – быстро с образованием соответствующих солей:



Таллий пассивируется соляной кислотой, так как образующийся  $\text{TlCl}$  малорастворим. Галлий, в отличие от индия и таллия, реагирует с водными растворами щелочей и образует комплексные соединения – галлаты щелочных металлов:



### Соединения подгруппы галлия

Оксиды									
Получение	При непосредственном взаимодействии простых веществ могут образоваться белый Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и желтый In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Коричневый Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> образуется косвенным путем из соединений Tl (III) и окислением Tl <sub>2</sub> O озоном; при 100°С Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> начинает терять кислород.								
Физические свойства	<p>Повышение устойчивости низких степеней окисления в ряду Ga, In, Tl иллюстрирует следующая закономерность: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> плавится без разложения (т.пл. 1795°С), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разлагается при нагревании выше 850°С, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начинает отщеплять кислород уже при 90°С, превращаясь при этом в Tl<sub>2</sub>O.</p> <p>Оксиды Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно получить также прокаливанием солей кислородсодержащих кислот (нитратов, сульфатов).</p>								
Химические свойства	<p>Оксиды Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяются в кислотах с образованием солей, аквакомплексов типа [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>.</p> <p>Способность к взаимодействию со щелочами в указанном ряду ослабевает: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяется в растворах щелочей хорошо, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически не растворяется.</p> <p>Об относительной устойчивости оксидов можно судить по значениям их энтальпий и энергий Гиббса образования:</p> <table><tr><td></td><td>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td><td>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td><td>Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td></tr><tr><td>Δ G<sub>f,298</sub><sup>o</sup> (кДж/моль)</td><td>-996</td><td>-837</td><td>-318</td></tr></table> <p>В воде оксиды практически нерастворимы, в соответствии с усилением основных свойств в ряду Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возрастает растворимость в кислотах. Например, для реакции</p> $Э_2O_3(т.) + 6HCl(р.) \rightarrow ЭCl_3(р.) + 3H_2O(ж.).$ <p>Изменение стандартной энергии Гиббса для Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет, соответственно, +71 кДж/моль, -25 кДж/моль, -199 кДж/моль. При действии щелочей на Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получают галлаты и индаты. При действии воды галлаты и индаты практически полностью гидролизуются.</p>		Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Δ G <sub>f,298</sub> <sup>o</sup> (кДж/моль)	-996	-837	-318
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
Δ G <sub>f,298</sub> <sup>o</sup> (кДж/моль)	-996	-837	-318						



Гидроксиды	
<b>Получение</b>	Гидроксиды Э(ОН) <sub>2</sub> получают аналогично Al(ОН) <sub>3</sub> . Tl медленно взаимодействует с водой, при этом образуется TlOH и выделяется водород. Гидроксиды Ga(ОН) <sub>3</sub> , In(ОН) <sub>3</sub> , Tl(ОН) <sub>3</sub> получают, действуя щелочами на растворы солей Э <sup>3+</sup> .
<b>Физические свойства</b>	Гидроксиды Ga, In, Tl – нерастворимые в воде слабые основания. Ga(ОН) <sub>3</sub> , In(ОН) <sub>3</sub> – белого цвета, Tl(ОН) <sub>3</sub> – красно-коричневого цвета. TlOH хорошо растворим в воде и является сильным основанием.
<b>Химические свойства</b>	У Ga(ОН) <sub>3</sub> основная и кислотная функции проявляются примерно в одинаковой степени, у In(ОН) <sub>3</sub> – основные свойства преобладают над кислотными, а у Tl(ОН) <sub>3</sub> кислотная функция выражена очень слабо и практически не проявляется. Таким образом, в ряду Ga(ОН) <sub>3</sub> – In(ОН) <sub>3</sub> – Tl(ОН) <sub>3</sub> (как в ряду оксидов) отчетливо наблюдается усиление основных и ослабление кислотных признаков, что находится в соответствии с увеличением размеров атомов Э(III). В соответствии со значениями ΔG для реакции: $2\text{Ga}(\text{OH})_3(\text{к.}) \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3(\text{к.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г.}); \quad \Delta G^\circ = -8 \text{ кДж/моль};$ $2\text{Tl}(\text{OH})_3(\text{к.}) \rightarrow \text{Tl}_2\text{O}_3(\text{к.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г.}); \quad \Delta G^\circ = -117 \text{ кДж/моль}.$ для обезвоживания Ga(ОН) <sub>3</sub> требуется нагревание, а Tl(ОН) <sub>3</sub> самопроизвольно теряет воду при комнатной температуре. При растворении Э(ОН) <sub>3</sub> в кислотах образуются аквакомплексы, например: $\text{Ga}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}.$

Галогениды	
<b>Получение</b>	При комнатной температуре Ga, In, Tl реагируют с F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , а при нагревании – с I <sub>2</sub> . В результате образуются галогениды ЭГ <sub>3</sub> .
<b>Физические свойства</b>	Трифториды ЭF <sub>3</sub> , как и AlF <sub>3</sub> , имеют координационную решетку. Трихлориды ЭCl <sub>3</sub> имеют слоистую решетку, а ЭBr <sub>3</sub> и ЭI <sub>3</sub> – молекулярную решетку, составленную из димерных молекул Э <sub>2</sub> Hal <sub>6</sub> . Различие в структуре ЭHal <sub>3</sub> сказывается на их температуре плавления; ЭF <sub>3</sub> – тугоплавки, Э <sub>2</sub> Hal <sub>6</sub> – легкоплавки.
<b>Химические свойства</b>	По свойствам GaHal <sub>3</sub> ближе к галогенидам неметаллов, InHal <sub>3</sub> и TlHal <sub>3</sub> – к солям. В ряду GaHal <sub>3</sub> – InHal <sub>3</sub> – TlHal <sub>3</sub> устойчивость снижается. Галогениды ЭHal <sub>3</sub> – кислотные соединения; с основными галогенидами образуют комплексные галогениды типа M <sub>3</sub> <sup>+1</sup> [ЭHal <sub>6</sub> ] и M <sub>3</sub> <sup>+1</sup> [ЭHal <sub>4</sub> ]: $3\text{KHal} + \text{ЭHal}_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{ЭHal}_6].$ Для Ga(III) наиболее характерны фторокомплексы, In(III) и Tl(III), наоборот, образуют устойчивые комплексы с хлором, бромом [InCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , [TlCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , [InBr <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , [TlBr <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , для Tl(III) характерны комплексы с йодом.

Сульфиды	
<b>Получение</b>	При нагревании металлы семейства галлия реагируют с серой, образуя сульфиды.
<b>Физические свойства</b>	Tl <sub>2</sub> S – малорастворимое соединение. Известен полисульфид таллия – Tl <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .

### Применение

Соединения Ga, In, Tl. Тетраэдрическую структуру имеет большая группа соединений, состоящих из трех, четырех и более элементов типа  $A^I B^{III} C_2^{IV}$  ( $CuInS_2$ ,  $AgGaSe_2$ ,  $CuAlS_2$ ), также  $A^{II} B^{IV} C_2^V$  ( $ZnSiP_2$ ,  $CdGeAs_2$ ,  $ZnGeAs_2$ ) и др., типа халькопирита  $CuFeS_2$ . Многие алмазоподобные соединения – полупроводники. Они представляют большой интерес как материал для выпрямителей переменного тока, усилителей, фотоэлементов, датчиков термоэлектрических генераторов и др. Многие из них успешно конкурируют с полупроводниковыми германием и кремнием. Соединения галлия, индия и таллия ядовиты!

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Какие степени окисления характерны для элементов подгруппы галлия? Какое состояние окисления устойчиво для галлия и индия, а какое для таллия?
2. Сравните химические свойства галлоидных соединений алюминия и металлов подгруппы галлия.
3. Закончите уравнение реакции:  $Tl_2(SO_4)_3 + H_2S \rightarrow \dots$ , учитывая весьма малую растворимость сульфида таллия (I).
4. При взаимодействии металлического галлия с раствором гидроксида натрия образуется гидроксо-комплекс, в котором координационное число галлия равно шести, а заряд комплексообразователя равен трем. Написать формулу указанного комплекса. Какой объем 6 н раствора NaOH потребуется для 1 г галлия?
5. Закончите уравнения, протекающие по схеме:
  - а)  $Tl^+ + MnO_4^- + H^+ \rightarrow Tl^{3+} + \dots$
  - б)  $Tl^{3+} + NO_2^- + H_2O \rightarrow Tl^+ + \dots$

## Глава 22. ЭЛЕМЕНТЫ IIA-ПОДГРУППЫ

### 22.1. Общая характеристика элементов

В главную подгруппу второй группы периодической системы входят  $ns^2$ -элементы: Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Некоторые свойства элементов IIA-подгруппы приведены ниже:

Щелочноземельные металлы					
Свойства	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Электронная конфигурация	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
Атомный радиус, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221
Ионный радиус $\text{Э}^{2+}$ , нм	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138
Потенциалы ионизации, В					
$I_1: \text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e}$	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21
$I_2: \text{Э} \rightarrow \text{Э}^{2+} + \bar{e}$	18,21	15,03	11,87	11,03	10,00
$I_3: \text{Э} \rightarrow \text{Э}^{3+} + \bar{e}$	153,85	72,2	51,21	43,6	36,0
ОЭО	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9
Простые вещества:					
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76
Т. пл., °C	1285	651	850	770	710
Т. кип. °C	2970	1107	1480	1380	~1640

В ряду **Be – Mg – Ca – Sr – Ba:**

1. Увеличиваются величины атомных и ионных радиусов.
2. Уменьшаются величины потенциалов ионизации.
3. Увеличивается атомная масса.
4. Металлические свойства возрастают.

#### В природе

В свободном состоянии металлы подгруппы IIA не встречаются. Mg и Ca входят в состав многих силикатов и алюмосиликатов, например  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  – оливин,  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  – шпинель,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  – волластонит,  $\text{CaCO}_3$  – мрамор. Бериллий встречается в виде редкого минерала берилла –  $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ . Содержание в земной коре составляет: Be –  $6 \cdot 10^{-4}$  %, Mg – 2,4%, Ca – 2,96%, Sr –  $4,0 \cdot 10^{-2}$  %, Ba –  $5 \cdot 10^{-2}$  %.

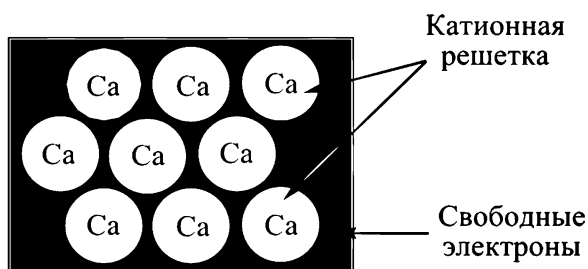
#### Получение

1. Высокая химическая активность элементов делает невозможным получение металлов из водных растворов.
2. Электролиз расплавов солей:  $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca} + \text{Cl}_2$ .
3. Из оксидов:  $2\text{CaO} + 2\text{Al} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Ca} + \text{Al}_2\text{O}_3$ .
4. Магнийтермическое восстановление:  

$$\text{BeF}_2 + \text{Mg} \xrightarrow{1400^\circ\text{C}} \text{Be} + \text{MgF}_2$$
5. Магний в основном получают электролизом расплавов  $\text{MgCl}_2$  с KCl.
6. Для получения магния применяют реакции:
  - а)  $\text{Si} + 2\text{MgO} + 2\text{CaO} \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{Mg}\uparrow$ ;
  - б)  $\text{C} + \text{MgO} \xrightarrow{2000^\circ\text{C}} \text{CO} + \text{Mg}$ .

### Физические свойства

Металлы серебристо-белого цвета, блестящими остаются на воздухе только Be и Mg, а Ca, Sr, Ba быстро покрываются пленкой из оксидов и нитридов, которая не обладает защитными свойствами. Они относительно легкоплавки. Самым тугоплавким является бериллий. Сверху вниз по группе температура плавления падает, но не монотонно; по-видимому большое влияние оказывает изменение типа кристаллической структуры по ряду Be – Ra.



### Химические свойства

Металлы IIА-подгруппы элементов являются сильными восстановителями и реагируют с большинством неметаллов, образуя ионные соединения:

1. с водородом:  $\text{Ca} + \text{H}_2 = \text{CaH}_2$  (гидриды);
2. с галогенами:  $\text{Ca} + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2$  (галогениды);
3. с кислородом:  $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$  (кирпично-красное пламя);
4. с азотом:  $3\text{Ca} + \text{N}_2 = \text{Ca}_3\text{N}_2$  (при нагревании; бериллий не вступает в эту реакцию);
5. с углеродом:  $\text{Ca} + 2\text{C} = \text{CaC}_2$  (карбид);
6. с водой:  $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\uparrow$  (в холодной воде кроме магния и бериллия);
7. с кислотами:  $\text{Ca} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$  (любая кислота кроме азотной);
8. с аммиаком:  $\text{Ca} + 2\text{NH}_3 = \text{Ca(NH}_2)_2 + \text{H}_2\uparrow$  (амид). Бериллий и магний с жидким аммиаком не образуют амиды.

### Аномальные свойства бериллия

1. В отличие от остальных металлов II группы не соединяется с водородом.
2. Реагирует с раствором гидроксида натрия, образуя водород и комплексный ион  $[\text{Be(OH)}_4]^{2-}$ . Другие свойства, хотя и не являются аномальными, оказываются предельно выраженными по сравнению со свойствами остальных металлов II группы.
3. Многие физические свойства превышают по своему численному значению соответствующие свойства остальных металлов II группы. К числу таких свойств относятся плотность, температуры плавления и кипения, а также энтальпии плавления и испарения. Кроме того, имеет более высокую твердость, чем остальные металлы II группы.

## 22.2. Соединения элементов IIА-подгруппы

### Общая характеристика

Соединения ионные, но некоторые соединения бериллия характеризуются ковалентными связями. Содержат металлы IIА-подгруппы в виде катиона со степенью окисления +2. Подобно элементам I группы, химические элементы 2 группы отличаются высокой реакционной способностью, но, в отличие от I группы, катионы несут вдвое больший заряд и поэтому более поляризованы. Степень поляризации наиболее значительна у элементов верхней части группы. Ион бериллия очень мал и сильно поляризует молекулы воды; оксиды его амфотерны; некоторые его соединения носят явно ковалентный характер. Ион магния больше по размеру и слабее поляризует молекулы воды, в то время как другие ионы металлов этой группы вообще не поляризуют молекулы воды.

### Гидриды

<b>Получение</b>	<p>Бериллий с водородом непосредственно не взаимодействует, гидрид бериллия получают по реакции в эфирном растворе:</p> $\text{BeCl}_2 + 2\text{LiH} \rightarrow \text{BeH}_2 + 2\text{LiCl}.$ <p>Магний образует гидрид <math>\text{MgH}_2</math> при действии водорода на металл при высоком давлении в присутствии катализатора йода:</p>
------------------	--

	$\text{Mg} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MgH}_2.$ <p>Кальций, стронций и барий при нагревании легко реагируют с водородом, образуя гидриды ЭН<sub>2</sub>.</p>
<b>Физические свойства</b>	<p>Гидриды бериллия и магния – твердые вещества, разлагаются при слабом нагревании на Me и H<sub>2</sub>. Это полимерные соединения, их формулы: (BeH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> и (MgH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Термическая стабильность увеличивается в ряду BeH<sub>2</sub> – CaH<sub>2</sub> и немного уменьшается при переходе к BaH<sub>2</sub>.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>Гидрид бериллия сильный восстановитель. Гидриды окисляются на воздухе и реагируют с водой:</p> $\text{CaH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ca(OH)}_2,$ $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2.$

<b>Оксиды</b>	
<b>Получение</b>	<p>В промышленности и лаборатории оксиды элементов подгруппы IIА получают не из металлов, а термическим разложением их карбонатов, гидроксидов или нитратов:</p> $\text{MgCO}_3 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $2\text{Ba(NO}_3)_2 \leftrightarrow 2\text{BaO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
<b>Физические свойства</b>	<p>Оксиды ЭО – твердые тугоплавкие соединения. Оксид BeO имеет структуру типа вюрцита, отличается высокой энергией кристаллической решетки и высокой энергией Гиббса образования (<math>\Delta G_f^0 = -582</math> кДж/моль), теплопроводен.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>Химическая активность оксидов увеличивается при переходе от BeO к BaO. На оксид BeO при комнатной температуре не действуют вода, кислоты и щелочи. MgO легко реагирует с кислотами, CaO бурно взаимодействует не только с кислотами, но и с водой. BaO еще более реакционноспособен. BeO – амфотерен, при сплавлении взаимодействует с основными и кислотными оксидами:</p> $\text{BeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{BeSiO}_3,$ <p style="text-align: center;">основной</p> $\text{BeO} + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{BeO}_2.$ <p style="text-align: center;">кислотный</p> <p>При нагревании BeO взаимодействует с кислотами и щелочами:</p> $\text{BeO} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Be(OH)}_4]^{2+}.$ <p>В ряду BeO – CaO – SrO – BaO основные свойства усиливаются:</p> $\text{ЭО} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{ЭCO}_3,$ $\text{ЭО} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{ЭSiO}_3,$ $\text{ЭО} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{ЭSO}_3.$

<b>Гидроксиды</b>	
<b>Получение</b>	<p>Оксиды кальция, стронция, бария энергично взаимодействуют с водой, образуя более или менее растворимые основания Э(ОН)<sub>2</sub>:</p> $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2,$ $\text{Э} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Э(OH)}_2 + \text{H}_2\uparrow.$ <p>Be(OH)<sub>2</sub> – полимерное соединение, в воде не растворяется. Получение гидроксида бериллия и его отношение к кислотам и щелочам можно выразить следующей схемой:</p>

	$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \xrightleftharpoons[\text{H}_3\text{O}^+]{\text{OH}^-} \text{Be}(\text{OH})_2 \xrightleftharpoons[\text{H}_3\text{O}^+]{\text{OH}^-} [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$												
Физические свойства	В ряду $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$ усиливаются растворимость и термическая устойчивость.												
Химические свойства	<p>Гидроксиды элементов IIА <math>\text{Э}(\text{OH})_2</math> более слабые основания, чем гидроксиды щелочных металлов. В ряду <math>\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2</math> усиливаются основные свойства гидроксидов. Усиление основных свойств от <math>\text{Be}(\text{OH})_2</math> к <math>\text{Ba}(\text{OH})_2</math> проявляется и в том, что для реакции</p> $\text{Э}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{ЭCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <table><tr><td></td><td><math>\text{Be}(\text{OH})_2</math></td><td><math>\text{Mg}(\text{OH})_2</math></td><td><math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math></td><td><math>\text{Sr}(\text{OH})_2</math></td><td><math>\text{Ba}(\text{OH})_2</math></td></tr><tr><td><math>\Delta G^\circ</math>, кДж/моль</td><td>25</td><td>-38</td><td>-75</td><td>-110</td><td>-147</td></tr></table> <p><math>\text{Mg}(\text{OH})_2</math> растворяется в растворе <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math>, при этом происходит реакция:</p> $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH}.$		$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	25	-38	-75	-110	-147
	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$								
$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	25	-38	-75	-110	-147								

#### Пероксосоединения

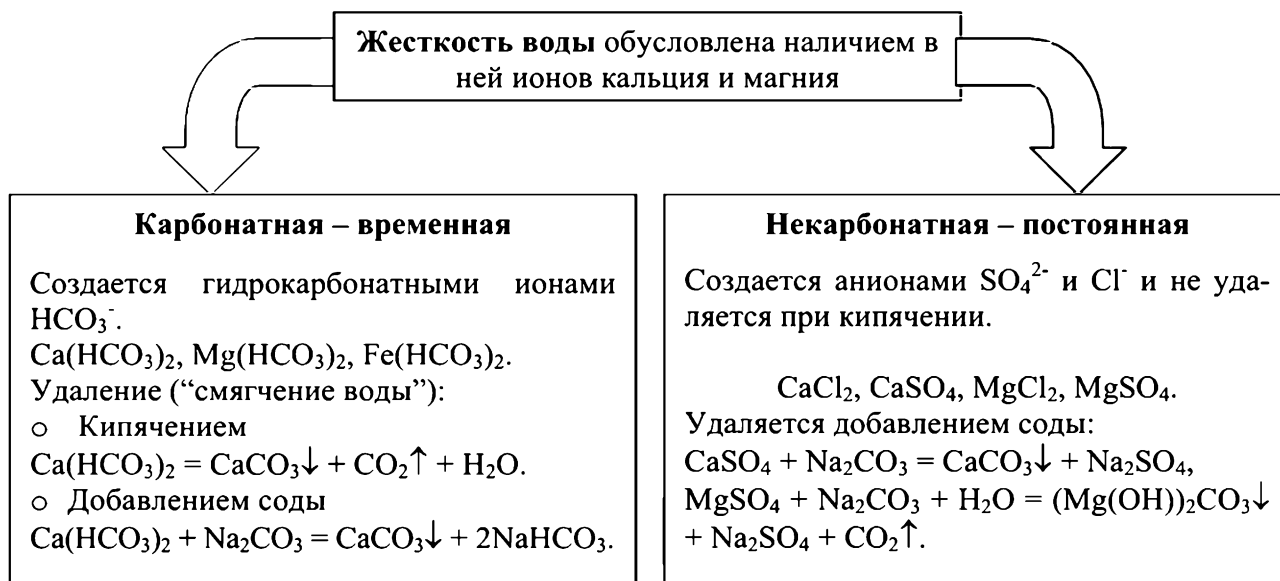
Высокая активность кальция и его аналогов проявляется в их способности образовывать многочисленные пероксосоединения, например, пероксиды  $\text{ЭO}_2$ , надпероксиды  $\text{Э}(\text{O}_2)_2$ , персульфиды  $\text{ЭS}_n$  ( $n = 2 \div 5$ ), перкарбиды  $\text{ЭС}_2$ . В ряду  $\text{Ca}(\text{II}) - \text{Sr}(\text{II}) - \text{Ba}(\text{II})$  устойчивость этих соединений возрастает.

#### Галогениды

<b>Получение</b>	<p>Be и его аналоги при нагревании с галогенами образуют галогениды <math>\text{ЭГ}_2</math>. Их получают также, действуя НГ на металл или <math>\text{Э}(\text{OH})_2</math>:</p> $\text{Э} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ЭCl}_2,$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
<b>Физические свойства</b>	$\text{ЭГ}_2$ – кристаллические вещества ( $\text{BeF}_2$ существует также в виде стекловидной массы), большинство их очень хорошо растворяется в воде (практически нерастворимы фториды Mg, Ca, Sr, Ba); образуют кристаллогидраты.

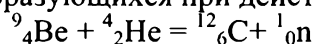
#### Комплексные соединения

Жесткая, малодеформируемая электронная оболочка типа инертного газа как для  $\text{Be}^{2+}$ , так и для всех остальных катионов данной подгруппы обуславливает преобладающий ионный тип связи  $\text{M}^{2+} - \text{лиганд}$ . Ионы  $\text{M}^{2+}$  не имеют “пустых” энергетических ячеек, необходимых для предоставления лиганду с целью образования донорно-акцепторной связи (по методу валентных связей – МВС), и, кроме того, у них нет электронных пар для образования  $\pi$ -дативной связи (по теории поля лигандов – ТПЛ). Комплексные соединения элементов этой группы должны быть построены за счет ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия. Самым сильным комплексообразователем в ряду  $\text{Be}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$  является ион  $\text{Be}^{2+}$ , благодаря маленькому размеру и большой плотности заряда. Самые неустойчивые комплексы должны быть у  $\text{Ba}^{2+}$ .



### Применение

Бериллий используют в качестве легирующей добавки к сплавам, придающей им повышенную коррозионную стойкость, высокую прочность и твердость. Наиболее ценны сплавы Cu-Be (бериллиевые бронзы), содержащие до 2,5% Be. Сплавы бериллия применяют в самолетостроении, электротехнике и др. В атомных реакторах бериллий используется как замедлитель и отражатель нейтронов. В смеси с препаратами радия он служит источником нейтронов, образующихся при действии на  ${}^9\text{Be}$  альфа – частиц:



Соединения бериллия ядовиты!

Магний в основном используется для производства сверхлегких сплавов, в металлотермии – для производства Ti, Zr, V, U и др. Смеси его порошка с окислителями применяются для осветительных и зажигательных ракет, снарядов, в фото – и осветительной технике.

Жженную магнезию  $\text{MgO}$  применяют в производстве магния, в качестве наполнителя в производстве резины, для очистки нефтепродуктов, в производстве огнеупоров, строительных материалов и др. Дихлорид в основном применяется для получения магния, в производстве магнезального цемента. Последний получают смешиванием предварительно прокаленного  $\text{MgO}$  с 30%-ным водным раствором  $\text{MgCl}_2$ . Вследствие образования полимерных цепей эта смесь постепенно превращается в белую твердую массу, устойчивую по отношению к кислотам и щелочам.

Природные соединения кальция широко применяются в производстве вяжущих материалов. Последние представляют собой порошкообразные вещества, образующие при смешении с водой пластичную массу, затвердевающую в твердое прочное тело. Вяжущие материалы используются в строительных растворах (для скрепления камней, кирпичей, отдельных элементов сооружений), для изготовления бетона, строительных деталей и конструкций. К вяжущим веществам относятся цементы, гипсовые материалы, известь и др.



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Напишите электронные конфигурации атомов бериллия и магния. Могут ли существовать молекулы  $\text{Be}_2$  и  $\text{Mg}_2$ ? Какие степени окисления проявляют эти элементы?
2. Какое положение в ряду напряжения металлов занимают бериллий и магний? Каково их отношение к воде, к кислотам ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и щелочам?
3. Сколько граммов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  необходимо прибавить к 1000 мл воды, чтобы удалить временную жесткость, равную 2,86 мэкв/л?
4. Растворимость гидроксида магния при  $18^\circ\text{C}$  равна  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Найдите произведение растворимости этого вещества.
5. Подсчитайте массу диоксида углерода, которую можно теоретически получить при обжиге 1 кг: а) магнезита; б) доломита; в) известняка.
6. Рассчитайте жесткость воды, содержащей в 1 л: а) 1 г  $\text{CaCl}_2$ ; б) 0,01 моль  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

## Глава 23. ЭЛЕМЕНТЫ IА-ПОДГРУППЫ

### 23.1. Общая характеристика элементов

К IА-подгруппе периодической системы относятся типичные элементы: литий Li, натрий Na и электронные аналоги – калий K, рубидий Rb, цезий Cs.

Металлы этой подгруппы ( $ns^1$ -элементы) называются щелочными. Некоторые свойства  $ns^1$ -элементов приведены ниже:

Свойства	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Строение внешнего электронного слоя	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Атомный радиус, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280
	→ увеличивается					
Ионный радиус, нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165	–
Потенциал ионизации, В	→ увеличивается					
$I_1: Me \rightarrow Me^+ + \bar{e}$	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,98
	→ уменьшается					
ОЭО	0,95	0,90	0,80	0,80	0,75	–
Простые вещества:	→ уменьшается					
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,53	0,97	0,86	1,52	1,90	–
	→ увеличивается					
Т. пл., °С	180,0	97,8	63,5	38,7	28,5	–
Т. кип. °С	1340,0	882,5	758,5	696,0	706,0	–
$E^0(Me^+_{p-p}/Me)$ , В	-3,045	-2,714	-2,924	-2,925	-2,923	–

В ряду: **Li – Na – K – Rb – Cs:**



- 1) увеличиваются размер атомов и межъядерные расстояния в кристаллических решетках;
- 2) уменьшается прочность металлической связи, что приводит к снижению температур плавления и кипения;
- 3) уменьшается твердость щелочных металлов;
- 4) увеличивается реакционная способность, т.к. это свойство определяется прочностью связи внешнего электрона.

#### Аномальные свойства лития

1. Единственный щелочной металл, который при сгорании на воздухе образует нормальный оксид.
2. Единственный щелочной металл, который непосредственно соединяется с азотом, образуя нитрид. Другие свойства, хотя и не являются аномальными, оказываются предельно выраженными по сравнению со свойствами остальных щелочных металлов.
3. Многие физические свойства лития усилены по сравнению с соответствующими свойствами остальных щелочных металлов, т.е. характеризуются более высокими числовыми значениями. Это относится к плотности, температурам плавления и кипения, а также энтальпии плавления и испарения. Литий, кроме того, тверже, чем остальные щелочные металлы.
4. Медленнее реагирует с холодной водой, чем остальные щелочные металлы.

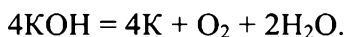
### В природе

Натрий и калий распространены, а литий, рубидий и цезий – редкие элементы. Rb и Cs рассеяны, их соединения – спутники калиевых минералов.

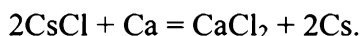
В свободном состоянии щелочные металлы не встречаются. Они находятся в виде алюмосиликатов. Например,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  – натриевый полевой шпат, альбит,  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – калиевый полевой шпат, ортоклаз. Содержание в земной коре составляет: Li –  $3,2 \cdot 10^{-3}\%$ ; Na – 2,5%; K – 2,5%; Rb –  $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ ; Cs –  $3,7 \cdot 10^{-4}\%$ .

### Получение

1. Натрий, калий и литий получают электролизом расплавов солей и гидроксидов:



2.  $2\text{KF} + \text{CaC}_2 = 2\text{K} + 2\text{C} + \text{CaF}_2.$
3. Цезий получают при нагревании его солей с сильными восстановителями в вакууме:



### Физические свойства

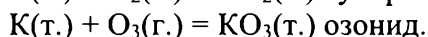
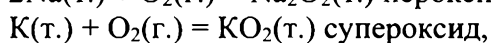
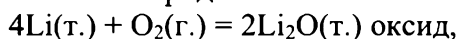
Элементы IA-подгруппы являются типичными металлами, им присущи все специфические признаки металлов: высокие электрическая проводимость и теплопроводность, характерный блеск чистой поверхности, пластичность.

Все элементы обладают очень высокой реакционной способностью и поэтому их хранят под слоем масла (в керосине).

### Химические свойства

Металлы 1 группы периодической системы элементов являются сильными восстановителями и реагируют с большинством неметаллов, образуя ионные соединения.

1. С кислородом



2. Все элементы этой группы бурно реагируют с водой с образованием щелочных растворов:  $2\text{Na(т.)} + 2\text{H}_2\text{O(ж.)} = 2\text{Na}^+(\text{в.}) + 2\text{OH}^-(\text{в.}) + \text{H}_2(\text{г.}).$

3. С галогенами:  $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}.$

4. С серой при нагревании:  $2\text{Na} + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}$  (сульфид).

5. С азотом:  $6\text{Na} + \text{N}_2 = 2\text{Na}_3\text{N}$  (нитрид).

6. С водородом при нагревании:  $2\text{Na} + \text{H}_2 = 2\text{NaN}$  (гидрид).

Поскольку ионы щелочных металлов имеют большие размеры (малые заряды и большие радиусы), но не имеют d-электронов, они плохо образуют комплексные соединения. Число их комплексных соединений меньше, чем у ионов металлов любой другой группы. Способность к образованию комплексов уменьшается в направлении к нижней части группы.

## 23.2. Соединения щелочных металлов

Оксиды	
<b>Получение</b>	Нормальные оксиды можно получить прямыми методами. Например, путем восстановления нитрата его металлом: $10\text{K(тв.)} + 2\text{KNO}_3(\text{тв.}) \rightarrow 6\text{K}_2\text{O(тв.)} + \text{N}_2(\text{г.}),$ а также восстановлением пероксидов одноименными металлами: $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}.$
<b>Физические свойства</b>	Оксид натрия бесцветен, а остальные оксиды желтого и оранжевого ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ) цвета. Все они очень гигроскопичны. Оксиды щелочных металлов чувствительны к влаге и углекислому газу в воздухе. Натрий хранится под слоем керосина.

<b>Химические свойства</b>	<p>Оксиды обладают основными свойствами, которые усиливаются при перемещении к нижней части группы. Оксиды легко реагируют с водой, кислотами, кислотными и амфотерными оксидами, кислородом:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}</math>.</li> <li><math>\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}</math>.</li> <li><math>\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3</math>,  <math>\text{Na}_2\text{O} + \text{Me}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaMeO}_2</math>.</li> <li><math>2\text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O}_2 + \text{K}</math>.</li> <li><math>2\text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}_2</math>.</li> </ol>
----------------------------	--

<b>Пероксиды</b>	
<b>Получение</b>	<p>В атмосфере кислорода щелочные металлы сгорают. При этом натрий образует пероксид <math>\text{Na}_2\text{O}_2</math>, а остальные надпероксиды (<math>\text{EO}_2</math>):</p> $2\text{Na} + \text{O}_2(\text{воздух}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 (t = 250-400^\circ\text{C}, \text{P}).$
<b>Физические свойства</b>	<p><math>\text{Na}_2\text{O}_2</math> – белый, гигроскопичный. Имеет ионное строение <math>(\text{Na}^+)_2\text{O}_2^{2-}</math>. При нагревании разлагается, плавится под избыточным давлением кислорода. <math>\text{KO}_2</math> – оранжево-желтый, имеет ионное строение <math>\text{K}^+\text{O}_2^-</math>. Разлагается при нагревании, плавится под избыточным давлением кислорода.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>Пероксиды и надпероксиды щелочных металлов – сильные окислители. Разлагаются водой, кислотами, поглощают углекислый газ, реагируют с озоном, аммиаком:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li><math>4\text{KO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{KOH} + 3\text{O}_2\uparrow</math>.</li> <li><math>\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2</math>.</li> <li><math>\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3</math>.</li> <li><math>\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl}(\text{разб.}) \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2</math>.</li> <li><math>2\text{KO}_2 + 2\text{NH}_3(\text{г.}) \rightarrow 2\text{KOH} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}</math>.</li> <li><math>\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Al}(\text{порошок}) \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + 2\text{Na}_2\text{O}</math>.</li> </ol>

<b>Гидроксиды</b>	
<b>Получение</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>Электролиз водного раствора поваренной соли (<math>\text{NaCl}</math>):  <math>2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} = \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow + 2\text{NaOH}</math>.</li> <li>Карбонатный метод:  <math>\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3\downarrow</math>.</li> </ol>
<b>Физические свойства</b>	<p>Гидроксиды металлов I группы представляют собой белые кристаллические вещества со структурой хлорида натрия. Плавятся и кипят без разложения. Их водные растворы – едкие щелочи.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>Гидроксиды металлов I группы – сильные основания.</p> <p><i>Важнейшие реакции гидроксидов</i></p> <ol style="list-style-type: none"> <li><math>2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}</math> (в холодном растворе),  <math>6\text{NaOH} + 3\text{Cl}_2 = 5\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}</math> (в горячем растворе).</li> <li><math>3\text{NaOH} + \text{Al}^{3+} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}^+</math> (осаждение нерастворимых гидроксидов),  <math>\text{NaOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]</math> (с амфотерными гидроксидами).</li> <li><math>\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NaCl} + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}</math> (вытеснение слабых оснований из их солей).</li> <li><math>2\text{NaOH} + 2\text{NO}_2 = \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}</math> (связывание оксидов азота).</li> <li><math>2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}</math> (при недостатке <math>\text{CO}_2</math>),  <math>\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3</math> (при избытке <math>\text{CO}_2</math>).</li> </ol>

Гидриды	
<b>Получение</b>	Гидриды щелочных металлов могут быть получены прямым взаимодействием с водородом: $2\text{Na} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NaH},$ $2\text{Li} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{LiH}.$
<b>Физические свойства</b>	Гидриды щелочных металлов MeH характеризуются высокими температурами плавления и кипения, по природе химической связи они – ионные соединения.
<b>Химические свойства</b>	Гидриды щелочных металлов являются сильными восстановителями, гидролизуются водой, в результате чего образуются гидроксиды и водород. Например: $\text{NaH(тв.)} + \text{H}_2\text{O(ж.)} \rightarrow \text{NaOH(водн.)} + \text{H}_2(\text{г.}).$

Галогениды	
<b>Физические свойства</b>	Галогениды щелочных металлов – вещества белого цвета, негигроскопичны. Они имеют высокие температуры плавления и кипения, которые уменьшаются при перемещении к нижней части группы, растворимы в воде.
<b>Химические свойства</b>	<i>Важнейшие реакции галогенидов</i> 1. $10\text{KCl} + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow 5\text{Cl}_2 + 2\text{MnSO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}.$ 2. $2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{KOH}.$ 3. $\text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{HCl}.$ 4. $\text{NaCl(тв.)} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2(\text{изб.}) \rightarrow \text{NaHCO}_3\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}.$ 5. $\text{KI} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2(\text{изб.}) \rightarrow \text{KIO}_3 + 6\text{HCl}.$

Аномальные свойства соединений лития	
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Соединения лития более ковалентны, чем аналогичные соединения остальных щелочных металлов. Например, галогениды обладают большим ковалентным характером, чем галогениды остальных щелочных металлов, кроме того, они лучше растворимы в органических растворителях.</li> <li>2. Гидроксид, карбонат и нитрат при нагревании разлагаются с образованием нормального оксида, тогда как гидроксиды и карбонаты всех других щелочных металлов термически устойчивы. Нитраты разлагаются с образованием нитритов.</li> <li>3. Соли с анионами, имеющими высокую плотность заряда, обладают меньшей реакционной способностью и меньшей растворимостью в воде, чем аналогичные соли других щелочных металлов. В качестве примера можно привести гидроксид лития и фторид лития. Эти свойства обусловлены сравнительно высокой энергией решетки указанных соединений.</li> <li>4. Почти все соли в твердом состоянии гидратированы. Среди солей остальных щелочных металлов сравнительно редко встречаются гидраты.</li> <li>5. Образует более устойчивые комплексные соединения, чем остальные щелочные металлы.</li> </ol>	

Применение
<p>Важнейшей областью применения лития является атомная энергетика. Его используют как источник получения трития:</p> ${}^6_3\text{Li} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^3_1\text{H} + {}^4_2\text{He},$ <p>а также в качестве теплоносителя в атомных реакторах.</p> <p>Расплавы солей лития и их смесей составляют влажный класс неводных растворителей.</p>

Натрий используется в металлотермии. Металлический натрий и его жидкий сплав с калием используются в органическом синтезе. Как восстановитель часто применяется амальгама натрия. Натрий используется также в качестве теплоносителя в ядерных энергетических установках, в клапанах авиационных двигателей, в химических производствах, где требуется равномерный обогрев в пределах 450-650<sup>0</sup>С. В громадных количествах потребляется самыми разнообразными отраслями промышленности, главные из которых – производство мыл, красок, целлюлозы и др.

Способность К и др. щелочных металлов делает их ценным материалом для изготовления фотоэлементов.

Из многочисленных производных элементов подгруппы калия наибольшее значение имеют производные калия. Около 90% добываемых солей калия потребляется в качестве удобрений (в виде KNO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.). Соединения калия применяются также в производстве стекла, мыла и др. Соединения калия, рубидия, цезия и франция используются в медицине.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Как изменяются радиусы и потенциалы ионизации атомов щелочных металлов с ростом порядкового номера элемента? Дайте объяснение закономерностям на основе электронного строения атомов.
2. Какой тип связи характерен для гидридов щелочных металлов?
3. Как изменяются термическая устойчивость, растворимость в воде и основные свойства гидроксидов щелочных металлов в ряду LiOH – CsOH?
4. Назовите состав следующих соединений: “сода каустическая”, “сода кристаллическая”, “сода кальцинированная”, “сода пищевая”.
5. Приведите пример малорастворимых солей щелочных металлов.

## Глава 24. ХИМИЯ D-ЭЛЕМЕНТОВ

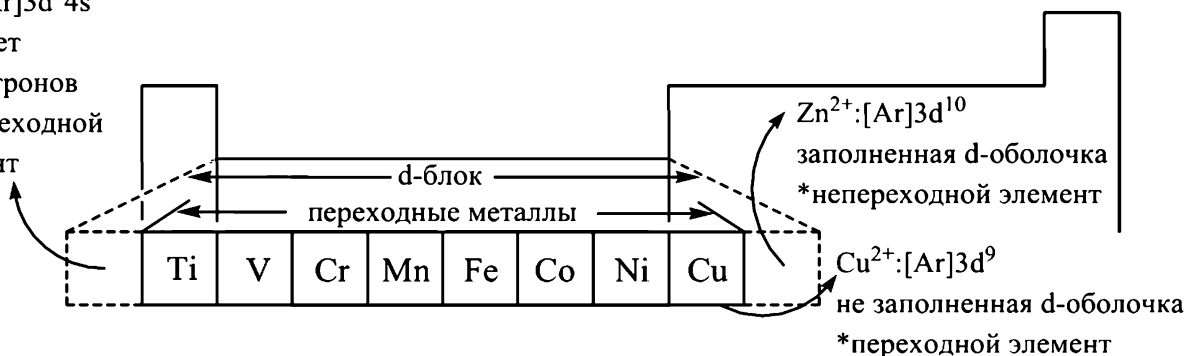
### 24.1. Общая характеристика d-элементов



не имеет

d-электронов

\*непереходной  
элемент



К элементам d-блока относится любой химический элемент, если его d-орбиталь содержит электроны самой высокой энергии.

К переходным элементам относятся химические элементы, которые образуют ионы за счет электронов незаполненной d-оболочки, т.е. элементы от титана до меди.

#### Физические свойства

Все металлы: имеют высокие значения температуры плавления *хром 2160 К, железо 1800 К, сравним с натрием – 371 К*; большую плотность (кроме титана); близкие значения радиусов атомов и ионов и энергий ионизации.

В отличие от элементов s- и p-блоков для элементов d-блока не существует большой разницы в радиусах атомов и ионов, что объясняется дополнительными электронами, которые поступают во внутреннюю d-оболочку. Это также выражается в незначительном повышении энергии ионизации при увеличении порядкового номера в d-блоке элементов. Хотя в каждом последовательном ядре происходит увеличение на один протон, его дополнительный положительный заряд компенсируется дополнительным d-электроном.

Физические свойства переходных элементов объясняются, прежде всего, доминирующим переходом наиболее насыщенных энергией электронов на внутреннюю 3d-орбиталь, а не на внешнюю 4s-орбиталь. Электроны низлежащей d-орбитали увеличивают отталкивание внешних 4s-электронов.

Элементы отличаются твердостью и имеют высокие значения точки плавления из-за высокой энергии решетки.

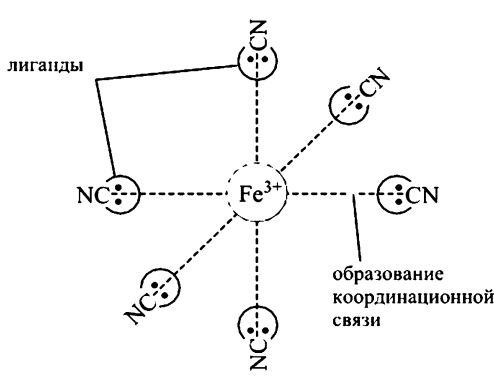
Увеличение значения энергии решетки объясняется большим зарядом ее катионов, так как электроны d-орбитали слабо экранируют заряд ядра.

#### Химические свойства

Переменные степени окисления	Окрашенные соединения	Каталитические свойства
<p>Переходные элементы характеризуются широким спектром степеней окисления, которые можно разделить на:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Высшие степени окисления – оксосоединения с ковалентными связями.</b> Например, <math>\text{CrO}_4^{2-}</math>; <math>\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}</math>; <math>\text{MnO}_4^-</math>; <math>\text{MnO}_4^{2-}</math>.</li> </ul>	<p>Многие соединения переходных элементов окрашены:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Основные примеры:</b> <math>\text{CrO}_4^{2-}</math> – желтый; <math>\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}</math> – оранжевый; <i>хромат (VI)</i> <math>\text{Cr}^{3+}</math> – зеленый; <math>\text{Cr}^{2+}</math> – голубой; <math>\text{MnO}_4^-</math> – пурпурный; <math>\text{MnO}_4^{2-}</math> – зеленый; <math>\text{Mn}^{2+}</math> – бледно розовый; <math>\text{Fe}^{3+}</math> – желтый; <math>\text{Fe}^{2+}</math> – зеленый; <math>\text{Co}^{2+}</math></li> </ul>	<p>Переходные металлы и их соединения могут быть:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Гетерогенными катализаторами, например:</b> железо в процессе Габера, <math>\text{V}_2\text{O}_5</math> в контактном процессе.</li> <li><b>Гомогенными катализаторами, например:</b> <math>\text{Mn}^{2+}</math> в реакции между этандиоатом и манганатом (VII),</li> </ul>



<p>• <b>Низшие степени окисления – ионы атомов</b>  Например, <math>\text{Cr}^{3+}</math>; <math>\text{Cr}^{2+}</math>; <math>\text{Mn}^{3+}</math>; <math>\text{Mn}^{2+}</math>; <math>\text{Fe}^{3+}</math>; <math>\text{Fe}^{2+}</math>; <math>\text{Cu}^{2+}</math>; <math>\text{Cu}^{+}</math>.</p>	<p>– розовый в воде, голубой в сухом состоянии; <math>\text{Cu}^{+}</math> – голубой.</p>	<p><math>\text{Fe}^{2+}</math> / <math>\text{Fe}^{3+}</math> в реакции между ионами йода и пероксо-сульфатом (VI).</p>
--	---	--

<p><b>Образование комплексных ионов</b></p> <p>Комплексные ионы состоят из центрального иона или атома, окруженного другими частицами, называемыми лигандами. Лиганды представляют собой частицы (ионы или молекулы) с неподеленной парой электронов, которые образуют координационную связь с центральной частицей. Можно сказать, что лиганды координируются центральной частицей.</p>		<p><b>Магнитные свойства</b></p> <p>Некоторые переходные элементы являются ферромагнетиками и способны к намагничиванию, например, железо, кобальт и никель.</p> <p>Некоторые из этих соединений – парамагнетики, они начинают двигаться под воздействием сильного магнитного поля.</p>
<p>Комплексные ионы находятся в состоянии равновесия с теми частицами, из которых они образованы. Модифицированную константу равновесия, называемую константой стабильности <math>K_{\text{стаб.}}</math>, для системы можно определить по следующему уравнению:</p> $\text{Fe}^{3+}(\text{в.}) + 6\text{CN}^{-}(\text{в.}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{в.})$ <p>и <math>K_{\text{стаб.}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{в.})]}{[\text{Fe}^{3+}(\text{в.})] \cdot [\text{CN}^{-}(\text{в.})]^6}</math>.</p>	<p>Ионы переходных металлов образуют много комплексных ионов, различающихся зарядом, пространственной структурой, цветом и устойчивостью.</p>	

### Пространственная структура комплексных соединений

Лиганды различаются по размеру, что определяет их количество, способное группироваться вокруг центральной частицы. Аммиак и вода относительно небольшие лиганды, и шесть частиц могут объединяться вокруг иона кобальта или меди, образуя октаэдрические комплексы. В то же время только четыре сравнительно больших иона хлорида способны группироваться вокруг иона кобальта или меди, образуя тетраэдрический комплекс.

<p><b>Октаэдрический комплекс</b></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\left[ \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{H}_3\text{N} \cdots \text{Co} \cdots \text{NH}_3 \\ \text{H}_3\text{N} \quad \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \right]^{2+}</math> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cu} \cdots \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right]^{2+}</math> </div> </div> <p><b>Тетраэдрический комплекс</b></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \cdots \text{Co} \cdots \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right]^{2-}</math> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right]^{2-}</math> </div> </div>	<p>Серебро обычно образует линейные комплексы.</p> $[\text{NC} \cdots \text{Ag} \cdots \text{CN}]^{-}$ $[\text{H}_3\text{N} \cdots \text{Ag} \cdots \text{NH}_3]^{+}$ $[\text{O}_3\text{S}_2 \cdots \text{Ag} \cdots \text{S}_2\text{O}_3]^{3-}$
--	--

## 24.2. Соединения элементов подгруппы скандия (Sc, Y, La, Ac)

Оксиды	
<b>Получение</b>	При нагревании металлы IIIB подгруппы реагируют с кислородом, образуя $\text{Э}_2\text{O}_3$ . Тугоплавкие оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ образуются при нагревании рассматриваемых металлов с $\text{O}_2$ , а также при прокаливании $\text{Э}(\text{OH})_3$ , $\text{Э}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Э}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .
<b>Физические свойства</b>	Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ – тугоплавкие белые кристаллические вещества с высокими энтальпиями образования ( $\Delta H_f^\circ$ от $-1650$ до $-2000$ кДж/моль).
<b>Химические свойства</b>	<p>Усиление основных свойств оксидов металлов подгруппы IIIB отвечает возрастанию скорости взаимодействия из с разбавленными кислотами в ряду <math>\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3</math>.</p> $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{к.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow 2\text{Sc}(\text{OH})_3 \quad \Delta G_{\text{х.р.}}^\circ = 5 \text{ кДж/моль,}$ $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{к.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow 2\text{Y}(\text{OH})_3 \quad \Delta G_{\text{х.р.}}^\circ = -68 \text{ кДж/моль,}$ $\text{La}_2\text{O}_3(\text{к.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow 2\text{La}(\text{OH})_3 \quad \Delta G_{\text{х.р.}}^\circ = -154 \text{ кДж/моль.}$ <p>В реакции сплавления <math>\text{Sc}_2\text{O}_3</math> со щелочью проявляются амфотерные свойства <math>\text{Sc}_2\text{O}_3</math>:</p> $\text{Sc}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaScO}_2 + \text{H}_2\text{O},$ <p style="text-align: center;">метаскандиат</p> <p><math>\text{Y}_2\text{O}_3</math> и <math>\text{La}_2\text{O}_3</math> – практически неамфотерны.</p> <p>Взаимодействие <math>\text{La}_2\text{O}_3</math> с водой сопровождается выделением теплоты (гашение):</p> $\text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{La}(\text{OH})_3 \quad \Delta H < 0.$ <p>Активность взаимодействия с водой в ряду <math>\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ac}_2\text{O}_3</math> возрастает.</p>

Гидроксиды	
<b>Получение</b>	<p>Студнеобразные белые осадки гидроксидов <math>\text{Э}(\text{OH})_3</math> образуются при обработке солей <math>\text{Э}^{3+}</math> растворами щелочей или водным аммиаком. <math>\text{Sc}(\text{OH})_3</math> можно получить также гидролитическим осаждением тиосульфатом:</p> $2\text{ScCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Sc}(\text{OH})_3 + 3\text{SO}_2 + 3\text{S} + 6\text{NaCl}.$
<b>Химические свойства</b>	<p>В ряду гидроксидов <math>\text{Sc}(\text{OH})_3 - \text{Y}(\text{OH})_3 - \text{La}(\text{OH})_3 - \text{Ac}(\text{OH})_3</math> усиливаются основные признаки и возрастает растворимость в воде.</p> <p><math>\text{Sc}(\text{OH})_3</math> – амфотерен, а <math>\text{La}(\text{OH})_3</math> – довольно сильное основание.</p> <p>В обычных условиях он взаимодействует с кислотами, поглощает <math>\text{CO}_2</math>, из аммонийных соединений при нагревании вытесняет аммиак. При нагревании <math>\text{Sc}_2\text{O}_3</math> или <math>\text{Sc}(\text{OH})_3</math> с основными оксидами или щелочами образуются оксоскандиаты (III) <math>\text{M}^{+1}\text{ScO}_2</math>, а в растворах образуются гидроксоскандиаты:</p> $3\text{NaOH} + \text{Sc}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6],$ <p>при взаимодействии гидроксида с кислотами образуются соли:</p> $2\text{Sc}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}.$

Галогениды	
<b>Получение</b>	<p>Фториды <math>\text{ЭF}_3</math> получают действием <math>\text{MF}</math> в растворе на соли Sc, Y, La. Хлориды <math>\text{ЭCl}_3</math> получают прямым синтезом, действием соляной кислоты на сульфиды (<math>\text{Э}_2\text{S}_3</math>), хлора – на <math>\text{ЭC}_2</math> или на нагретую смесь <math>\text{Э}_2\text{O}_3</math> с C, а также нагреванием <math>\text{Э}_2\text{O}_3</math> с хлоридом аммония:</p> $\text{Э}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow 2\text{ЭCl}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$ <p>Бромиды <math>\text{ЭBr}_3</math> получают при действии газообразного <math>\text{HBr}</math> на <math>\text{ЭCl}_3</math> или</p>

	$\text{Э}_2\text{S}_3$ . Иодиды $\text{ЭI}_3$ образуются при взаимодействии металлов подгруппы IIIB с $\text{I}_2$ , $\text{ЭCl}_3$ с $\text{HI(г.)}$ , $\text{Э}_2\text{O}_3$ с $\text{NH}_4\text{I}$ .
<b>Физические свойства</b>	<p>Фториды <math>\text{ЭF}_3</math> – малорастворимы в воде, а хлориды, бромиды и иодиды хорошо растворяются в воде, образуя кристаллогидраты.</p> <p>Фториды <math>\text{Sc(III)}</math> и его аналогов – тугоплавки (т. пл. <math>1450-1550^\circ\text{C}</math>), не гигроскопичны, в воде не растворяются. Хлориды, бромиды и иодиды (т. пл. <math>800-900^\circ\text{C}</math>), напротив, гигроскопичны и легко гидролизуются, образуя полимерные оксогалогениды <math>\text{ЭOHal}</math>.</p>
<b>Химические свойства</b>	В ряду галогенидов $\text{ScHal}_3 - \text{YHal}_3 - \text{LaHal}_3 - \text{AcHal}_3$ наблюдается усиление основных признаков. К образованию комплексных галогенидов в растворах склонен лишь $\text{ScF}_3$ , для которого известны фторскандиаты $\text{M}_3^{+1}[\text{ScF}_6]$ .

<b>Сульфиды</b>	
<b>Получение</b>	Сульфиды металлов подгруппы IIIB $\text{Э}_2\text{S}_3$ образуются при взаимодействии этих металлов с серой или $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$ с C (при нагревании). Известны также оксосульфиды $\text{Э}_2\text{O}_2\text{S}$ .
<b>Физические свойства</b>	$\text{Sc}_2\text{S}_3(\text{к.})$ – желтый, полностью гидролизуетс.

<b>Применение</b>
Соединения элементов подгруппы скандия применяют в полупроводниковой технике.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Отношение металлов IIIB-группы к кислороду, другим элементарным окислителям, воде, кислотам. Напишите соответствующие уравнения реакций.
2. Как изменяется сила оснований в ряду:  $\text{Sc(OH)}_2 - \text{Y(OH)}_3 - \text{La(OH)}_2 - \text{Ac(OH)}_3$ ?
3. Какое вещество можно получить при термическом разложении гидроксидов элементов IIIB-группы при умеренных температурах?
4. Какая форма соединений, катионная или анионная, более характерна для элементов подгруппы скандия?

## Глава 25. ЭЛЕМЕНТЫ IVB-ПОДГРУППЫ

### 25.1. Общая характеристика

К подгруппе титана относятся: титан, цирконий, гафний, курчатовий. Валентная электронная конфигурация элементов IVB-подгруппы –  $(n-1)d^2ns^2$ .

Ниже приведены основные характеристики элементов и простых веществ:

Свойства	Ti	Zr	Hf	Ku
Валентная электронная конфигурация	$3d^2 4s^2$	$4d^2 5s^2$	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	$5f^{14} 6d^2 7s^2$
Атомный радиус, нм	0,146	0,160	0,162	0,160
Ионный радиус, $\text{\AA}^+$ , нм	0,068	0,082	0,082	
Потенциалы ионизации, В				
$I_1: \text{\AA} \rightarrow \text{\AA}^+ + e^-$	6,82	6,84	7,5	
$I_2: \text{\AA}^+ \rightarrow \text{\AA}^{2+} + e^-$	13,58	13,13	14,9	
$I_3: \text{\AA}^{2+} \rightarrow \text{\AA}^{3+} + e^-$	27,5	23,0	21,0	
$I_4: \text{\AA}^{3+} \rightarrow \text{\AA}^{4+} + e^-$	43,2	34,3	31,0	
ОЭО	1,6	1,5	1,4	
Степень окисления	+1,+2,+3,+4	+4	+4	
Простые вещества:				
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,51	6,50	13,31	
t. пл., °C	1677	1850	2222	
t. кип. °C	3270	4474	5280	

#### В природе

Титан, цирконий относятся к распространенным металлам, а гафний – рассеянный элемент ( $5 \cdot 10^{-5}$  мас. доли, %).

Минералы:  $\text{TiO}_2$  – рутил,  $\text{FeTiO}_3$  – ильменит,  $\text{ZrO}_2$  – баддалент,  $\text{ZrSiO}_4$  – циркон. Гафний является спутником циркония.

#### Физические свойства

Ti, Zr, Hf по внешнему виду похожи на сталь. Все они тугоплавкие металлы, обладающие высокой пластичностью, ковкостью в холодном состоянии, износостойкостью. Для всех металлов характерен полиморфизм.

#### Химические свойства

1) Ti, Zr, Hf в ряду напряжений расположены левее водорода. Устойчивы по отношению к воде и разбавленным минеральным кислотам, за исключением HF и горячей  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .  
 $\text{Me} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{HNO}_3) \neq$  не реагирует из-за пассивирующей пленки оксидов,  
 $3\text{Ti} + 4\text{HNO}_3 (\text{конц}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2\text{TiO}_3 \downarrow + 4\text{NO}$ ;

<p>2) <math>3\text{Zr} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HF} = 3\text{H}_2[\text{ZrF}_6] + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}</math>,  <math>3\text{Hf} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HCl} = 3\text{H}_2[\text{HfCl}_6] + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}</math>;</p> <p>3) по отношению к щелочам металлы устойчивы. Это объясняется слабо выраженными кислотными свойствами оксидов <math>\text{ЭO}_2</math>. Поэтому гидроксокомплексы для них не характерны.</p>
---

## 25.2. Соединения элементов подгруппы титана

Оксиды	
<b>Получение</b>	<p>При нагревании в атмосфере кислорода Ti, Zr, Hf сгорают с образованием диоксидов <math>\text{ЭO}_2</math>.</p> <p>Для титана известны и низшие оксиды <math>\text{Ti}_2\text{O}_3</math> и <math>\text{TiO}</math>:</p> $2\text{TiO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O},$ $\text{TiO}_2 + \text{Ti} \rightarrow 2\text{TiO}.$ <p>Низшие оксиды для циркония не характерны, а для гафния – неизвестны.</p>
<b>Физические свойства</b>	<p>Диоксиды титана и его аналогов обладают высокой инертностью и тугоплавкостью. Их температуры плавления: <math>\text{TiO}_2</math> – 1855°C, <math>\text{ZrO}_2</math> – 2687°C, <math>\text{HfO}_2</math> – 2790°C.</p> <p>В ряду <math>\text{TiO}_2</math> – <math>\text{ZrO}_2</math> – <math>\text{HfO}_2</math>:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) возрастают стандартные энтальпии образования;</li> <li>2) увеличиваются их температуры плавления;</li> <li>3) наблюдается усиление основных свойств и ослабление окислительной активности.</li> </ol> <p>В ряду оксидов титана <math>\text{Ti}_6\text{O}</math>, <math>\text{Ti}_3\text{O}</math>, <math>\text{TiO}</math>, <math>\text{Ti}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{TiO}_2</math> наблюдается увеличение ионно-ковалентного вклада в химическую связь по мере увеличения относительного содержания кислорода.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>Оксид <math>\text{TiO}</math> обладает сильными восстановительными свойствами, вытесняет водород из разбавленных растворов кислот:</p> $2\text{TiO} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$

Гидроксиды	
<b>Получение</b>	<p>Гидроксиды элементов IVB-подгруппы могут быть получены только косвенным путем, например: <math>\text{ЭCl}_4 + 4\text{NaOH} = \text{Э}(\text{OH})_4 + 4\text{NaCl}</math>.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>В ряду <math>\text{Ti}(\text{OH})_4</math> – <math>\text{Zr}(\text{OH})_4</math> – <math>\text{Hf}(\text{OH})_4</math> основные свойства возрастают, кислотные – ослабевают.</p> <p>Все гидроксиды не взаимодействуют с концентрированными растворами щелочей. Гидроксиды могут быть переведены в растворимое состояние только при сплавлении со щелочами. При этом образуются соли – титанаты, цирконаты и гафнаты.</p> <p>Для титана в отличие от его аналогов известны гидроксид <math>\text{Ti}(\text{OH})_3</math>, обладающий только основными свойствами. <math>\text{Ti}(\text{OH})_3</math> неустойчив, окисляется в растворах кислородом воздуха:</p> $2\text{Ti}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{O}_2,$ <p><math>\text{Ti}(\text{OH})_2</math> – неизвестен.</p>

Галогениды	
<b>Получение</b>	<p>Наиболее типичными галогенидами элементов подгруппы титана являются соединения <math>\text{ЭГ}_4</math>, отвечающие высшей степени окисления. Их получают непосредственным взаимодействием компонентов при нагревании, например:</p> $\text{Ti} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{TiBr}_4$ <p>либо прокаливанием диоксидов с углем в атмосфере галогена:</p>

	$\text{ЭО}_2 + 2\text{C} + 2\text{Г}_2 \rightarrow \text{ЭГ}_4 + 2\text{СО}.$ <p>Низшие галоениды титана известны для всех галогенов. Не существует лишь <math>\text{TiF}_2</math>. <math>\text{TiГ}_2</math> и <math>\text{TiГ}_3</math> получают восстановлением <math>\text{TiГ}_4</math> водородом:</p> $2\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{TiCl}_3 + 2\text{HCl}$ <p>или реакцией конпропорционирования:</p> $\text{TiCl}_4 + \text{Ti} \rightarrow 2\text{TiCl}_2.$
<b>Физические свойства</b>	<p>Все тетрагалогениды элементов IVB-группы бесцветны (кроме тетраиодидов и тетрабромидов) и в обычных условиях представляют собой твердые вещества, кроме хлорида титана <math>\text{TiCl}_4</math> (жидкость). Несмотря на это, их нельзя рассматривать, как соли. Все твердые галогениды при нагревании сублимируют и их можно расплавить только под давлением собственного пара.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>Все тетрагалогениды <math>\text{ЭГ}_4</math> гигроскопичны, а большинство из них легко гидролизуются. Так как основной характер гидроксидов <math>\text{Э(ОН)}_4</math> при переходе от титана к цирконию и гафнию несколько усиливается, степень гидролиза галогенидов в этом же ряду уменьшается. При гидролизе производных <math>\text{Э(+4)}</math> образуются устойчивые оксокатионы:</p> $\text{Э}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ЭО}_2^+ + 2\text{H}^+.$ <p>Эти ионы <math>\text{TiO}_2^+</math>, <math>\text{ZrO}_2^+</math>, <math>\text{HfO}_2^+</math> называются, соответственно, титанил, цирконил, гафнил. Низшие галогениды <math>\text{ЭГ}_2</math> нестабильны и являются сильными восстановителями.</p>

Кислоты	Гидриды
<p><math>\text{H}_4\text{TiO}_4</math> (ортотитановая, <math>\alpha</math>-титановая) и <math>\text{H}_2\text{TiO}_3</math> (метатитановая, <math>\beta</math>-титановая) – очень слабые кислоты.</p> <p><i>Получение:</i></p> $\text{TiCl}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{TiO}_3 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{S}.$ <p>Кислоты Zr и Hf – это гидратированные диоксиды <math>\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> и <math>\text{HfO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>. Кислотные свойства их выражены значительно слабее, чем у кислот титана.</p>	<p>Все три металла имеют повышенное сродство к водороду, например:</p> $\text{Ti} + \text{H}_2 = \text{TiH}_2.$ <p>Поглощение водорода сопровождается образованием соединений металлической природы.</p>

### Применение

Титан, благодаря легкости, высокой термической и коррозионной устойчивости – важный конструкционный материал. Он используется для строительства самолетов, подводных лодок и пр. Цирконий (освобожденный от гафния) и его некоторые сплавы применяются в атомной энергетике в качестве конструкционных материалов, отражающих нейтроны. Масштабы применения гафния более ограничены: он также используется в атомной энергетике, но как поглотитель нейтронов применяется в электронной технике (катоды телевизионных трубок).

Введение титана и циркония в сплавы придает им ценные физико-химические свойства. Так, добавка к стали 0,1% Ti придает ей твердость и эластичность. Подобные стали используются для изготовления рельсов, вагонных осей, колес и пр. Стали с добавкой циркония отличаются повышенной твердостью и вязкостью и применяются для изготовления бронебойных плит и щитов.

Из диоксидов наиболее широкое применение находит  $\text{TiO}_2$ . Вследствие химической инертности он используется в качестве наполнителя в производстве пластмасс, красок,

резины, а  $ZrO_2$  – для изготовления огнеупорных тиглей и плит. Разработана технология получения крупных прозрачных кристаллов  $ZrO_2$  с примесью  $HfO_2$ , названных фианитами. Последние имеют высокий показатель преломления, отличаются высокой твердостью, прочностью, исключительной химической стойкостью. Их применяют в технике и для изготовления украшений.

Иодиды Э(IV) при высоких температурах (1000-1400<sup>0</sup>С) распадаются на иод и металл, что используется, как указывалось, для получения особо чистых Ti, Zr и Hf.

#### Контрольные вопросы и упражнения

1. Чем обусловлена близость атомных и ионных радиусов циркония и гафния, и как это проявляется в характере изменения свойств соединений?
2. Как изменяется устойчивость оксидов и хлоридов в рядах:  $TiO_2 - ZrO_2 - HfO_2$ ,  $TiCl_4 - ZrCl_4 - HfCl_4$ ?
3. Какие вещества образуются в результате взаимодействия металлического титана с горячей концентрированной азотной кислотой?
4. Допишите уравнения реакций:  
а)  $TiO_2 + C + Cl_2 \xrightarrow{t}$ ;                      б)  $TiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{сплав.}$ ;  
в)  $Ti + NaOH + H_2O \longrightarrow$ ;              г)  $TiCl_3 + H_2O + O_2 \longrightarrow$ .
5. Возможно ли существование в водных растворах гидратированных ионов  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ?
6. На каких реакциях основаны методы получения титана? Почему для получения элементов IVB-подгруппы не используется карботермический метод?



## Глава 26. ЭЛЕМЕНТЫ VB-ПОДГРУППЫ

### 26.1. Общая характеристика элементов

Валентная электронная конфигурация элементов VB-подгруппы  $(n-1)d^3ns^2$ .

К VB-подгруппе относятся: ванадий V, ниобий Nb и тантал Ta. Это типичные d-элементы, электронные аналоги. Ниже приведены основные характеристики элементов и простых веществ:

Свойства	V	Nb	Ta
Валентная электронная конфигурация	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$4f^{14} 5d^3 6s^2$
Атомный радиус, нм	0,134	0,145	0,146
	→		увеличивается
Ионный радиус, Э(+5), нм	0,040	0,068	0,068
Потенциалы ионизации, В			
$I_1: \text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e}$	6,74	6,88	7,88
	→		увеличивается
$I_2: \text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} + \bar{e}$	15,13	13,48	12,70
$I_3: \text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + \bar{e}$	30,31	24,7	22,27
$I_4: \text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{4+} + \bar{e}$	48,35	37,70	33,08
$I_5: \text{Э}^{4+} \rightarrow \text{Э}^{5+} + \bar{e}$	68,70	51,90	44,80
ОЭО	1,9	1,7	1,6
	→		уменьшается
Степень окисления	+2,+3,+4,+5	+2,+3,+4,+5	+2,+3,+4,+5
	→		устойчивость +2, +3 уменьшается; +4, +5 увеличивается
Простые вещества:			
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,96	8,57	16,69
t. пл., °С	1900	2470	2999
t. кип., °С	3450	4930	5425
	→		увеличивается

В ряду  $V - Nb - Ta$ :

1. Атомный радиус ванадия заметно меньше, чем ниобия, а при переходе от ниобия к танталу радиус атома практически не изменяется, несмотря на то, что у тантала появляется новый электронный слой. У ниобия и тантала в степени окисления +5 к тому же совпадают и ионные радиусы, что обуславливает большое сходство химических свойств этих элементов.
2. Первый потенциал ионизации возрастает от V к Nb незначительно (на 0,14 В), а от Nb к Ta – более резко (на 1,0 В). Это объясняется уплотнением электронной оболочки тантала за счет эффекта проникновения 6s-электронов под экран  $4f^{14}$ -электронов.
3. Вторые потенциалы ионизации монотонно уменьшаются, что объясняется уменьшением прочности связи оставшегося неспаренного s-электрона с ядром.

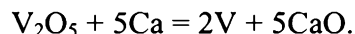
### В природе

В массовых долях, % содержание в земной коре: V ( $1,5 \cdot 10^{-2}$ ), Nb ( $1 \cdot 10^{-3}$ ) Та ( $2 \cdot 10^{-4}$ ). Наиболее известны минералы ванадия, принадлежащие к группам алюмосиликатов:

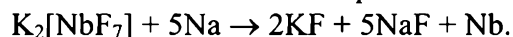
ванадинит –  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ,  
десклоизит –  $PbZn[VO_4]OH$ ,  
карнотит –  $K(UO)[VO_4]$ .

### Получение

1. Чистый металлический ванадий может быть получен методом восстановления  $V_2O_5$  – кальцием в стальной бомбе:



2. Ниобий и тантал можно получить термическим разложением пентаиодидов или пентахлоридов при  $\sim 2000^\circ C$  или восстановлением комплексных галогенидов металлическим натрием:



### Физические свойства

V, Nb, Та – серебристо-серые металлы, имеющие высокие температуры плавления. Хорошо поддаются механической обработке. При загрязнении (O, N, C, B, H и др. примесями) становятся хрупкими вследствие образования соединений переменного состава.

### Химические свойства

#### 1. Взаимодействие с кислотами

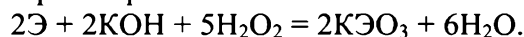
Ванадий реагирует с концентрированными  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , царской водкой и  $HF$ .

Ниобий и тантал с царской водкой не реагируют и растворяются только в смеси плавиковой и азотной кислот:



#### 2. Взаимодействие со щелочами

Растворы щелочей на V, Nb, Та не действуют, но в расплавленных щелочах с участием окислителей они растворяются:



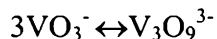
## 26.2. Соединения подгруппы ванадия

Оксиды	
Получение	<b>Оксиды Э(II).</b> Монооксид ванадия VO получают восстановлением $V_2O_5$ водородом при $1700^\circ C$ , NbO и ТаО – восстановлением $Э_2O_5$ углеродом при $1100^\circ C$ и при пониженном давлении: $V_2O_5 + 5H_2 \rightarrow 2V + 5H_2O,$ $2Nb_2O_5 + 5C \rightarrow 4Nb + 5CO_2.$
	<b>Оксиды Э(III).</b> $V_2O_3$ получают высокотемпературным восстановлением $V_2O_5$ водородом: $V_2O_5 + 2H_2 \rightarrow V_2O_3 + 2H_2O.$
	Соединений $Nb^{3+}$ и $Ta^{3+}$ известно мало, они представлены в основном галогенидами.
	<b>Оксиды Э(IV).</b> Диоксиды $ЭO_2$ образуются при восстановлении $Э_2O_5$ сплавлением со щавелевой кислотой ( $VO_2$ ), водородом ( $NbO_2$ ), углеродом (ТаО <sub>2</sub> ): $2Ta_2O_5 + C \rightarrow 4TaO_2 + CO_2.$
	<b>Оксиды Э(V).</b> $V_2O_5$ получают термическим разложением $NH_4VO_3$ : $2NH_4VO_3 \rightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O.$
	$Nb_2O_5$ и $Ta_2O_5$ образуются при нагревании элементов в среде кислорода, прокаливании на воздухе различных соединений, например, ЭN, ЭС: $4Nb + 5O_2 \rightarrow 2Nb_2O_5.$

<b>Физические свойства</b>	<p>VO – имеет кристаллическую решетку типа хлорида натрия. Он серого цвета, обладает металлическим блеском и высокой электрической проводимостью.</p> <p>NbO – серого цвета, соединение переменного состава с металлическим блеском и металлической проводимостью.</p> <p>NbO<sub>2</sub> – черного цвета, полупроводник.</p> <p>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – оксид черного цвета, имеет кристаллическую решетку типа корунда α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</p> <p>Оксиды Э(V) – красный V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (т. пл. 670°C), белые Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (т. пл. 1490°C) и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (т. пл. 1870°C) – тугоплавкие кристаллические вещества.</p> <p>Структурная единица Э<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – октаэдр ЭО<sub>6</sub>. Оксиды имеют высокие энтальпии и энергии Гиббса образования.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>В ряду V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub> стабильность низших степеней окисления уменьшается. В ряду V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> устойчивость оксидов возрастает наравне со стабильностью высшей степени окисления.</p> <p>Соединения V(II) – сильные восстановители. С водой VO не взаимодействует. Но как основное соединение легко реагирует с разбавленными кислотами.</p> $VO + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightarrow [V(H_2O)_6]^{2+}.$ <p>Производные Nb(II) и Ta(II) относятся к соединениям кластерного типа. Оксиды Nb(V) и Ta(V) химически не активны.</p> <p><i>1. Взаимодействие с водой.</i></p> <p>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> растворяется в воде, образуя кислоты: HVO<sub>3</sub> (метаванадиевая кислота), H<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> (ортованадиевая), H<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (диванадиевая).</p> <p>Высшие оксиды ниобия и тантала в воде нерастворимы.</p> <p><i>2. Взаимодействие с кислотами:</i></p> $V_2O_5 + 6HCl(\text{конц.}) = 2VOCl_2 + Cl_2 + 3H_2O,$ $V_2O_5 + 2HCl(\text{разб.}) = 2VO_2Cl + H_2O.$ <p><i>3. Взаимодействие со щелочами:</i></p> <p>Оксид V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> быстро растворяется в растворах щелочей с образованием различных ванадатов:</p> $V_2O_5 + 6KOH = 2K_3VO_3 + 3H_2O,$ <p style="text-align: center;">ортованадат</p> $V_2O_5 + 4KOH = K_4V_2O_7 + 2H_2O,$ <p style="text-align: center;">диванадат</p> $3V_2O_5 + 6KOH = 2K_3V_3O_9 + 3H_2O,$ <p style="text-align: center;">триметаванадат</p> $V_2O_5 + 2KOH = 2KVO_3 + H_2O.$ <p>Высшие оксиды ниобия и тантала с водными растворами щелочей не взаимодействуют, реагируют со щелочами лишь при сплавлении:</p> $Э_2O_5 + 2KOH \xrightarrow{\text{сплавление}} 2KЭO_3 + H_2O.$

#### Изополикислоты и гетерополикислоты

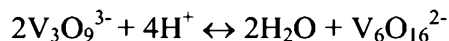
При взаимодействии со щелочами высшие оксиды ванадия, ниобия и тантала образуют соответствующие соли – ванадаты, ниобаты и танталаты. Характерной особенностью этих анионов является способность к образованию изополисоединений:



В кислых средах происходит дальнейшее усложнение состава с образованием изополикислот:



или



### Галогениды

<b>Получение</b>	<p><math>VG_2</math> (<math>G = Cl, Br, I</math>) получают нагреванием <math>VG_3</math>:</p> $2VG_3(к.) \rightarrow VG_2(к.) + VG_4\uparrow,$ $2VG_3(к.) \rightarrow 2VG_2(к.) + G_2\uparrow.$ <p>Галогениды <math>VCl_3</math> получают нагреванием <math>VCl_4</math> в токе азота. Существуют оксогалогениды <math>VOG</math>. <math>VOCl</math>, которые получают по реакции:</p> $V_2O_3 + VCl_3 \rightarrow 3VOCl.$ <p><math>NbCl_4</math> получают как прямым синтезом, так и восстановлением <math>NbCl_5</math> с помощью <math>Nb</math> или <math>Al</math>. <math>TaCl_4</math> получают восстановлением <math>TaCl_5</math> алюминием:</p> $3TaCl_5 + Al \rightarrow 3TaCl_4 + AlCl_3.$ <p>Существуют галогениды <math>ЭG_5</math>: для ванадия получен только <math>VF_5</math>, для ниобия и тантала – все <math>ЭG_5</math>:</p> $2VF_4 \xrightarrow{t} VF_5\uparrow + VF_3,$ $NbCl_5 + 5HF \rightarrow NbF_5 + 5HCl,$ $Ta_2O_5 + 5PCl_5 \rightarrow 2TaCl_5 + 5POCl_3,$ $Ta_2O_6 + 5Cl_2 + 6C \xrightarrow{t} 2TaCl_5 + 6CO.$
<b>Физические свойства</b>	<p>Тригалогениды ванадия <math>VG_3</math> – кристаллические вещества. <math>VG_4</math> – жидкости, <math>VG_5</math> – легкоплавкие, легколетучие соединения.</p> <p>Фториды бесцветны, остальные галогениды окрашены.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>Из <math>VG_2</math> наиболее изучен дихлорид ванадия <math>VCl_2</math>. Это сильный восстановитель:</p> $3VCl_2 + 2CO_2 \xrightarrow{t} 2VOCl + VCl_4 + 2CO,$ $2VCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2VOCl + 2HCl + H_2\uparrow.$ <p>Водные растворы тригалогенидов характеризуются очень сильными восстановительными свойствами. При действии на раствор хлорида тантала щелочью осаждается зеленый гидроксид тантала:</p> $TaCl_3 + 3NaOH = Ta(OH)_3\downarrow + 3NaCl.$ <p><math>TaCl_4</math> – энергичный восстановитель:</p> $4TaCl_4 + 10H_2O \rightarrow 2TaCl_3 + Ta_2O_5 \cdot 5H_2O + 10HCl,$ $2TaCl_4 + 14NaOH \rightarrow 2Na_3TaO_4 + 8NaCl + 6H_2O + H_2.$ <p>Пентагалогениды легко гидролизуются:</p> $2ЭNa_5 + 5H_2O \rightarrow Э_2O_5 + 10HNa.$ <p>Галогениды <math>Э(V)</math> реагируют с соответствующими основными галогенидами с образованием анионных комплексов <math>[ЭF_6]^-</math>, а в случае <math>Nb(V)</math> и <math>Ta(V)</math> – <math>[ЭF_7]^{2-}</math>, <math>[ЭF_8]^{3-}</math>, например:</p> $2KF + TaF_5 \rightarrow K_2[TaF_7].$

### Применение

Основной потребитель ванадия – черная металлургия. Ценные физико-химические свойства  $V$ ,  $Nb$  и  $Ta$  позволяют использовать их при создании атомных реакторов. Ниобий и в еще большей степени  $Ta$  – материалы для особо агрессивных сред в химической промышленности.

Интерметаллические соединения ванадия и его аналогов придают сплавам ценные

физико-химические свойства. Так, ванадий резко повышает прочность, вязкость и износоустойчивость стали. Ниобий придает сталям повышенную коррозионную стойкость и жаропрочность. В связи с этим большая часть добываемого ванадия и ниобия используется в металлургии для изготовления инструментальной и конструкционной стали. Большой интерес представляют сплавы на основе карбидов, нитридов, боридов и силицидов ниобия и тантала, отличающиеся исключительной твердостью, химической инертностью и жаростойкостью.

Соединения ванадия используются в химической промышленности в качестве катализаторов (производство серной кислоты), а также применяются в стекольной и других отраслях промышленности.

#### Контрольные вопросы и упражнения

1. Приведите электронные конфигурации ванадия, ниобия и тантала. Какие орбитали и электроны этих элементов являются валентными? Чем это объясняется?
2. Напишите уравнения реакций взаимодействия  $V_2O_5$  с  $NaOH$  и  $H_2SO_4$  с образованием в последнем случае диоксованадия (V) –  $(VO_2)_2SO_4$ . На какие свойства  $V_2O_5$  указывают эти реакции?
3. Какие условия способствуют полимеризации ванадата  $VO_4^{3-}$  и деполимеризации поливанадатов?
4. Составьте уравнение гидролиза  $VCl_4$  и  $VOCl_2$ .
5. Какое координационное число наиболее характерно для ванадия (III)? Каково строение комплексов  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[VCl_6]^{3-}$ ,  $[VF_6]^{3-}$ ?

## Глава 27. ЭЛЕМЕНТЫ VIB-ПОДГРУППЫ

### 27.1. Общая характеристика элементов VIB-подгруппы

К VIB-подгруппе периодической системы входят: хром Cr, молибден Mo и вольфрам W. У атомов хрома и молибдена, вследствие особой устойчивости наполовину заполненного d-подуровня ( $d^5$ ), валентные электроны  $(n-1)d^5ns^1$ .

Ниже приведены основные характеристики элементов и простых веществ:

Свойства	Cr	Mo	W
Валентная электронная конфигурация	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$
Атомный радиус, нм	0,127	0,139	0,140
Ионный радиус, нм	0,035	0,065	0,069
Потенциалы ионизации, В	→ увеличивается		
$I_1: \text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e}$	6,8	7,1	8,0
$I_2: \text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} + \bar{e}$	16,5	16,1	14,1
$I_3: \text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + \bar{e}$	31,0	27,1	24,1
$I_4: \text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{4+} + \bar{e}$	49,6	46,4	35,5
$I_5: \text{Э}^{4+} \rightarrow \text{Э}^{5+} + \bar{e}$	73,0	61,2	47,7
$I_6: \text{Э}^{5+} \rightarrow \text{Э}^{6+} + \bar{e}$	90,6	68,0	61,0
ОЭО	1,6	1,8	1,7
Степень окисления:	→ уменьшается		
	+2, +3, +6	+6	+6
Простые вещества:	→ устойчивость +2, +3 уменьшается; +6 - увеличивается		
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,19	10,22	19,35
t. пл., °C	1875	2620	3395
t. кип., °C	2680	4630	5680

В силу стабильности конфигурации  $d^5$  у атомов первых двух элементов подгруппы наблюдается проскок одного электрона с оболочки ns на  $(n-1)d$ . У вольфрама валентной электронной конфигурации предшествует завершённая  $4f^{14}$ -оболочка. Поэтому на его свойствах сказывается влияние лантаноидной контракции.

В ряду Cr – Mo – W наблюдается увеличение 1-го потенциала ионизации.

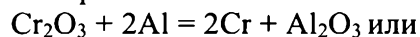
#### В природе

В массовых долях, % содержание в земной коре: Cr (0,03), Mo ( $3 \cdot 10^{-4}$ ) и W ( $6 \cdot 10^{-4}$ ). Самыми распространёнными минералами хрома, молибдена и вольфрама являются: хромит –  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , молибденит –  $\text{MoS}_2$ , вольфрамит – изоморфная смесь вольфрамитов железа и марганца переменного состава  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{WO}_4$ , шеелит –  $\text{CaWO}_4$ .

#### Получение

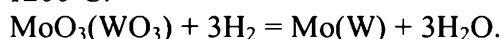
1. Чистый металлический хром получают двумя способами:

а) металлотермическим восстановлением



б) электрохимическим путем (электролиз водных растворов хромовых кислот).

2. Молибден и вольфрам можно получить из оксидов восстановлением водородом при 850-1200°C.



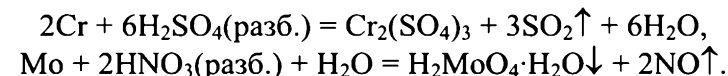
### Физические свойства

Cr, Mo, W – серебристо-белые металлы с высокой температурой плавления, пластичны. Для них характерны: тягучесть, ковкость. Все три металла обладают высокими температурами плавления и являются самыми тугоплавкими в своих d-рядах. Для всех трех металлов характерно отсутствие полиморфизма. Вплоть до температуры плавления они обладают ОЦК-решеткой.

### Химические свойства

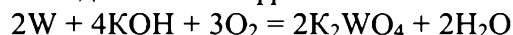
В ряду напряжений хром, молибден и вольфрам расположены до водорода.

#### 1. Взаимодействие с кислотами

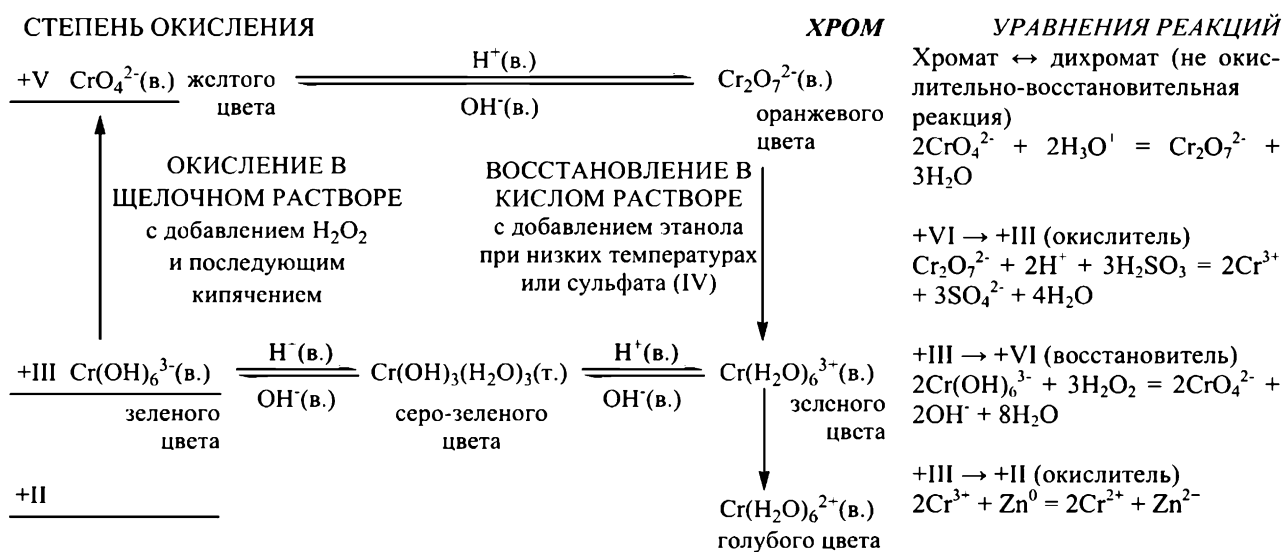


#### 2. Взаимодействие со щелочами

Хром, молибден и вольфрам могут быть переведены в раствор методом окислительного щелочного сплавления с образованием соответствующих хроматов, молибдатов и вольфраматов:

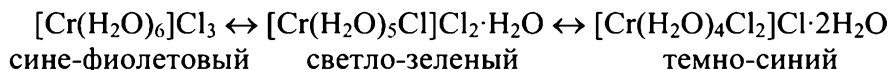


Растворы щелочей на эти металлы практически не действуют.



### Координационные соединения

Хром (III) склонен к образованию комплексов как анионного, так и катионного типа. Координационное число  $\text{Cr}^{3+}$  равно 6, что соответствует  $d^2sp^3$ -гибридизации связей. В зависимости от условий (температуры, концентрации, кислотности) состав катионных аквакомплексов – их гидратация – изменяется, что сопровождается изменением окраски от фиолетовой до зеленой:

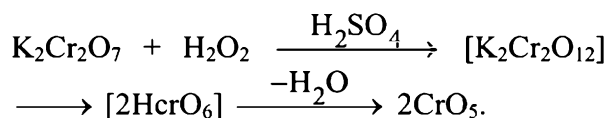


### Изополи- и гетерополисоединения

**Изополимолибдаты** (изополивольфраматы) изучены в основном для щелочных металлов и иона аммония  $\text{NH}_4^+$ .  
 Димолибдат  $\text{M}_2\text{MoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .  
 Тетрамолибдат  $\text{M}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ .  
 Парамолибдат  $\text{M}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .  
 Гексамолибдат  $\text{M}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .  
**Гетерополисоединения** можно рассматривать как комплексные соединения, анион которых образован двумя различными кислотообразующими оксидами.

### Пероксидные соединения

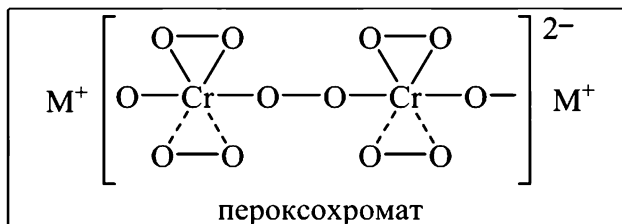
При действии перекиси водорода на раствор дихромата калия образуется синий пероксохромат  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ :



Пероксидным соединениям отвечают следующие формулы:



$P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot nH_2O$  – фосфорномолибденовая кислота.  
 $H_2[Si(W_2O_7)_6]$  – кремневольфрамовая кислота.  
 Гетерополисоли более устойчивы, чем соответствующие кислоты.



## 27.2. Соединения элементов подгруппы хрома

Оксиды	
<b>Получение</b>	<p>В лаборатории <math>Cr_2O_3</math> получают термическим разложением дихромата аммония:</p> $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O.$ <p>Триоксид хрома <math>CrO_3</math> получают при взаимодействии дихромата калия с концентрированной серной кислотой:</p> $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_3 \downarrow + K_2SO_4 + H_2O.$ <p>Триоксид вольфрама образуется при нагревании вольфрама на воздухе, прокаливании вольфрамовой кислоты и некоторых вольфраматов:</p> $(NH_4)_2WO_4 \rightarrow WO_3 + 2NH_3 + H_2O.$
<b>Физические свойства</b>	<p>Оксид хрома (III) <math>Cr_2O_3</math> – темно-зеленый порошок, а в кристаллическом состоянии – черный с металлическим блеском. <math>Cr_2O_3</math> тугоплавок (т. пл. <math>2265^\circ C</math>), химически инертен. В воде, кислотах и щелочах не растворяется.</p> <p>Триоксиды – кристаллические вещества: <math>CrO_3</math> – темно-красный, <math>MoO_3</math> – белый, <math>WO_3</math> – желтый. При нагревании <math>CrO_3</math> (т.пл. <math>197^\circ C</math>) довольно легко разлагается, выделяя кислород, а <math>MoO_3</math> (т.пл. <math>801^\circ C</math>, т. кип. <math>1155^\circ C</math>) и <math>WO_3</math> (т.пл. <math>1473^\circ C</math>, т. кип. <math>\sim 1670^\circ C</math>) в газовую фазу переходят без разложения. <math>CrO_3</math> – энергичный окислитель, со многими окисляющимися веществами он реагирует со взрывом, ядовит.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>При сплавлении <math>Cr_2O_3</math> с оксидами щелочных металлов, щелочами и карбонатами щелочных металлов получают зеленые метакромиты <math>M^+CrO_2</math>:</p> $Cr_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaCrO_2 + H_2O.$ <p>В щелочной среде <math>Cr^{3+}</math> окисляется в <math>Cr^{6+}</math>, в частности, при сплавлении <math>Cr_2O_3</math> со смесью KOH и <math>KClO_3</math> или <math>Na_2CO_3</math> и <math>KNO_3</math>:</p> $Cr_2O_3 + 3KNO_3 + 2Na_2CO_3 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2CO_2.$ <p>При нагревании <math>MoO_2</math> без доступа воздуха с <math>M^{2+}(OH)_2</math> (M – щелочноземельный металл) образуются молибдаты (IV) <math>M^{2+}MoO_3</math> и <math>M_2^{2+}MoM_4</math>. В ряду оксидов <math>CrO_3 - MoO_3 - WO_3</math> кислотные свойства оксидов ослабевают.</p>

Гидроксиды	
<b>Получение</b>	<p>Малорастворимый гидроксид хрома (II) <math>Cr(OH)_2</math> получается при обработке растворов солей <math>Cr^{+2}</math> щелочами. Гидроксиды <math>Mo^{+2}</math> и <math>W^{+2}</math> невозможно выделить, вследствие мгновенного окисления их водой. Медленно растворяющийся в разбавленных кислотах <math>Mo(OH)_3</math> получают обработкой соединений <math>Mo^{+3}</math> щелочами или аммиаком.</p>
<b>Физические свойства</b>	<p><math>Cr(OH)_2</math> – желтый, взаимодействует только с кислотами.  <math>Cr(OH)_3</math> – серо-голубого цвета, имеет переменный состав <math>Cr_2O_3 \cdot nH_2O</math>. Это многоядерный слоистый полимер.</p>

<b>Химические свойства</b>	Cr(OH) <sub>2</sub> – восстановитель, на воздухе переходит в Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Рост степени окисления сопровождается усилением кислотных свойств: Cr(OH) <sub>2</sub> – слабое основание, растворяющееся в кислотах, Cr(OH) <sub>3</sub> – амфотерен, растворяется и в кислотах и в растворах щелочей. Mo(OH) <sub>3</sub> – сильный восстановитель, он разлагает воду с выделением водорода.
----------------------------	--

<b>Кислоты</b>	
<b>Получение</b>	CrO <sub>3</sub> хорошо растворяется в воде с образованием хромовых кислот H <sub>2</sub> Cr <sub>n</sub> O <sub>3n+1</sub> (n = 1, 2, 3, 4); чем концентрированнее раствор, тем больше степень конденсации: $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{+\text{CrO}_3} \text{H}_2\text{CrO}_4 \xrightarrow{+\text{CrO}_3} \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{+\text{CrO}_3} \text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10} \xrightarrow{+\text{CrO}_3} \text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}.$ Молибденовая и вольфрамовая кислоты H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> и H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> образуются при подкислении растворов молибдатов и вольфраматов (при комнатной температуре выделяются осадки H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O и H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O).
<b>Физические свойства</b>	H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (к.) – бесцветная, выделяется из горячих растворов, разлагается при 115°C. H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> – желтая, разлагается при 100°C.
<b>Химические свойства</b>	В ряду H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> сила кислот монотонно снижается. При действии щелочей на H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ) или при сплавлении MoO <sub>3</sub> (WO <sub>3</sub> ) со щелочами в зависимости от соотношения количеств реагентов образуются молибдаты (вольфраматы) и изополимолибдаты (изополивольфраматы). Хроматы получают окислением соединений Cr <sup>+3</sup> в щелочных растворах хлором и бромом, перекисью водорода и другими окислителями, нейтрализацией растворов CrO <sub>3</sub> , сплавлением соединений Cr <sup>+3</sup> с окислительно-щелочными смесями, например, KNO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , KClO <sub>3</sub> + KOH. Примерами могут служить реакции: $2\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{Br}_2 + 4\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 6\text{KBr} + 8\text{H}_2\text{O},$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{KNO}_3 + 5\text{K}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{t}} 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 5\text{CO}_2.$ При подкислении водных растворов хроматов образуются бихроматы, в концентрированных растворах – полихроматы. Между хромат- и бихромат-ионами имеется равновесие, которое может быть смещено при введении в раствор некоторых солей, образующих малорастворимые в воде хроматы (Ba, Pb) или бихроматы (Ag), а также под действием кислот и оснований: $\underset{\text{желтый}}{2\text{CrO}_4^{2-}} + 2\text{H}^+ \rightarrow \underset{\text{оранжевый}}{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} + \text{H}_2\text{O}.$ Хроматы устойчивы в нейтральной и щелочной средах, а бихроматы – в кислой среде. В растворах хроматы имеют щелочную реакцию: $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^-,$ бихроматы – кислую: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+.$ При подкислении концентрированных растворов бихроматов ионы Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> переходят в (Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sup>2-</sup> и (Cr <sub>4</sub> O <sub>13</sub> ) <sup>2-</sup> , что сопровождается появлением красной окраски: $\text{M}_2^+\text{Cr}_2\text{O}_7 + n\text{CrO}_3 \rightarrow \text{M}_2^+\text{Cr}_{2+n}\text{O}_{3(2+n)+1} \quad n = 1, 2.$ Хроматы и бихроматы при сильном нагревании разлагаются с образованием Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> или хромитов. Хроматы и бихроматы обладают окислительной активностью. Они окисляют I <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , Fe <sup>2+</sup> и другие восстановите-

	<p>ли. Сильным окислителем является бихромат калия с кислой среде. В реакциях с участием <math>K_2Cr_2O_7</math> в результате процесса</p> $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{р.}) + 14\text{H}^+(\text{р.}) + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{р.}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ <p style="text-align: center;">оранжевый<span style="margin-left: 100px;"></span>зеленый</p> <p>меняется окраска раствора. Хроматы в щелочной среде являются менее энергичными окислителями, чем бихроматы в кислой среде:</p> $\text{CrO}_4^{2-}(\text{р.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) + 3e^- \rightarrow \text{Cr(OH)}_6^{3-}(\text{р.}) + 2\text{OH}^-(\text{р.}).$
--	--

Галогениды	
<b>Получение</b>	<p>Все <math>\text{Cr}\Gamma_2</math> можно получить по реакции:</p> $\text{Cr} + 2\text{H}\Gamma \xrightarrow{t} \text{Cr}\Gamma_2 + \text{H}_2.$ <p>Возможны и другие методы, в частности, взаимодействие <math>\text{CrCl}_2</math> со <math>\text{H}\Gamma</math> и восстановление <math>\text{Cr}\Gamma_3</math> (<math>\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}</math>) водородом при нагревании. <math>\text{Cr}^{+2}</math> входит в состав комплексов <math>[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2</math>, <math>\text{M}_2[\text{Cr}\Gamma_4]</math> (<math>\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}</math>), <math>\text{K}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_6]</math> и др.</p> <p><math>\text{CrF}_4</math> образуется при взаимодействии хрома или <math>\text{CrF}_3</math> с фтором. Тетрагалогениды <math>\text{CrCl}_4</math> и <math>\text{CrBr}_4</math> существуют только в газовой фазе. <math>\text{MoCl}_4</math> получают при нагревании (<math>250^\circ\text{C}</math>) <math>\text{MoO}_2</math> с <math>\text{CCl}_4</math>, <math>\text{MoBr}_4</math> прямым синтезом. <math>\text{WF}_4</math> образуется при длительном восстановлении <math>\text{WF}_6</math> бензолом, <math>\text{WCl}_4</math> – при взаимодействии <math>\text{WF}_6</math> с <math>\text{Al}</math>; аналогично получают <math>\text{WBr}_4</math>.</p>
<b>Физические свойства</b>	<p>Галогениды <math>\text{ЭГ}_6</math> отличаются высокой летучестью, хорошей растворимостью в органических растворителях, гидролизуемостью.</p> <p>Галогениды <math>\text{Mo}^{+2}</math> являются тугоплавкими малорастворимыми кластерами (<math>\text{Mo}_6\Gamma_8</math>)<math>\Gamma_4</math> (<math>\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}</math>).</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>Гексафториды, например, <math>\text{MoF}_6</math> очень реакционноспособны. <math>\text{CrO}_2\text{Cl}_2</math> гидролизуются обратимо:</p> $\text{CrO}_2\text{Cl}_2(\text{ж.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4(\text{р.}) + 2\text{HCl}(\text{р.}) \quad \Delta G^\circ = -25 \text{ кДж/моль.}$ <p>Известно очень много простых и комплексных соединений <math>\text{Cr}^{+3}</math>. Число соединений <math>\text{Mo}^{+3}</math> и <math>\text{W}^{+3}</math> невелико, например, <math>\text{Mo}\Gamma_3</math> (<math>\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}</math>), кластерные соединения <math>\text{M}_3(\text{W}_2\text{Cl}_9)</math>.</p> <p><math>\text{CrF}_3</math> образует фторо- и аквафторосоли <math>\text{K}[\text{CrF}_4]</math>, <math>\text{K}_2[\text{CrF}_5(\text{H}_2\text{O})]</math>, <math>\text{K}_3[\text{CrF}_6]</math>. Известны кристаллогидраты <math>\text{Cr}\Gamma_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math> и др. Водном растворе при нагревании <math>\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math> подвергается следующим превращениям:</p> $\underset{\text{фиолетовый}}{[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3} \xrightleftharpoons{t} [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \xrightleftharpoons{t} \underset{\text{зеленый}}{[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}}$

Сульфиды	
Получение	<p>Для Mo (VI) и W (VI) известны сульфиды: <math>\text{ЭS}_3</math>, а также производные ионов <math>[\text{ЭOS}_4]^{2-}</math>, <math>[\text{ЭO}_2\text{S}_2]^{2-}</math>, <math>[\text{ЭO}_3\text{S}]^{2-}</math>. Они получают при пропускании сероводорода через растворы молибдатов и вольфраматов:</p> $\text{K}_2\text{ЭO}_4 + 4\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{K}_2[\text{ЭS}_4] + 4\text{H}_2\text{O}.$ <p>MoS<sub>2</sub> получают как прямым синтезом, так и нагреванием MoO<sub>2</sub> с сероводородом (или с S + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), восстановлением MoO<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>S), термической диссоциацией (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>:</p> $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 \xrightarrow{t} \text{MoS}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{S} + 2\text{NH}_3.$ <p>Сульфиды MoS<sub>3</sub> и WS<sub>3</sub> получают с помощью реакций:</p> $\text{M}_2^+\text{ЭO}_4 + 4\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{M}_2^+\text{ЭS}_4 + 4\text{H}_2\text{O},$ $\text{M}_2^+\text{ЭS}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ЭS}_3\downarrow + 2\text{MCl} + \text{H}_2\text{S}.$ <p>Сульфид хрома (III) Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> получают при высокой температуре из простых элементов (или Cr + CS<sub>2</sub>).</p>

<b>Физические свойства</b>	MoS <sub>2</sub> – важный полупроводниковый материал (применяется, в частности, для изготовления термоэлементов с высоким КПД), кроме того, его применяют как твердую смазку движущихся электрических контактов, а также деталей, работающих при повышенной температуре.
<b>Химические свойства</b>	При нагревании ЭS <sub>3</sub> легко отщепляет серу, превращаясь в ЭS <sub>2</sub> . MoS <sub>2</sub> при нагревании восстанавливается водородом до Мо и окисляется кислородом до МоО <sub>3</sub> . При сплавлении с серой и сульфидами щелочных металлов получают растворимые тиосоли M <sub>2</sub> <sup>+</sup> Mo <sup>+6</sup> S <sub>4</sub> , они образуются также при растворении MoS <sub>2</sub> в полисульфиде аммония: $\text{MoS}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4.$

### Применение

Хром легко пассивируется, поэтому широко используется в качестве гальванических защитных покрытий и для получения коррозионно стойких сталей. Молибден применяют для изготовления химической аппаратуры, вольфрам – в электротехнической промышленности (в частности, для ламп накаливания). Молибден и вольфрам используют в качестве катализаторов.

Для металлургии хром получают в виде сплава с железом (феррохром, содержащий до 60% Cr) восстановлением хромистого железняка углем в электрической печи. Выплавляют также ферромolibден и ферровольфрам, которые используются для получения высококачественных специальных сталей.

Карбонилы – жидкости или кристаллические вещества, хорошо растворимые в органических растворителях. Как и СО, они чрезвычайно токсичны. Термическим разложением карбониллов получают чистейшие металлы. Кроме того, их используют в химическом синтезе.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Приведите электронные конфигурации элементов Cr – Мо – W. Объясните, почему на внешней электронной оболочке атомов хрома и молибдена по одному электрону?
2. Какие степени окисления проявляют Cr, Мо и W? Как изменяется способность элементов переходить в состояние высшей степени окисления?
3. Напишите уравнения следующих реакций:
  - а)  $\text{CrCl}_3 + \text{Zn} + \text{HCl} \rightarrow$
  - б)  $\text{CrCl}_2 + \text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
  - в)  $\text{CrCl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
  - г)  $\text{CrSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
4. Объясните, как изменяются в ряду Cr(OH)<sub>2</sub> – Cr(OH)<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> кислотные и окислительно-восстановительные свойства.
5. Cr (III) образует ряд комплексных соединений: [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>, [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, K<sub>3</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Co(CN)<sub>6</sub>]. Объясните строение комплексных соединений с точки зрения теории валентных связей.

## Глава 28. ЭЛЕМЕНТЫ VIIB-ПОДГРУППЫ

### 28.1. Общая характеристика элементов

В VIIB-подгруппе – марганец Mn, технеций Tc и рений Re – завершают первые пятерки вставных декад d-элементов. Валентными у них являются  $(n-1)d^5ns^2$ -электроны:

Ниже приведены основные характеристики элементов и простых веществ.

Свойства	Mn	Tc	Re
Валентная электронная конфигурация	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$4f^{14} 5d^5 6s^2$
Атомный радиус, нм	0,130	0,136	0,137
Потенциалы ионизации, В			
$I_1: \text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e}$	7,40	7,28*	7,87
$I_2: \text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} + \bar{e}$	15,64	15,26	13,2
$I_3: \text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + \bar{e}$	33,70	29,30	26,0
$I_4: \text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{4+} + \bar{e}$	53,40	43,50	37,70
	→ уменьшается		
$I_5: \text{Э}^{5+} \rightarrow \text{Э}^{4+} + \bar{e}$	76,00	59,20	50,60
$I_6: \text{Э}^{6+} \rightarrow \text{Э}^{5+} + \bar{e}$	100,70	76,20	64,51
$I_7: \text{Э}^{6+} \rightarrow \text{Э}^{7+} + \bar{e}$	119,24	94,10	79,00
	→ уменьшается		
ОЭО	1,5	1,9	1,9
Степень окисления	0,+2,+3,+4, +6,+7	+4,+6,+7	+7
	→		
Простые вещества:	устойчивость +2, +3, +4 уменьшается; +6, +7 - увеличивается		
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,44	11,49	21,04
t. пл., °C	1244	2200	3180
t. кип., °C	2080	4600	5600
	→ увеличивается		

\*Это свойство связано с заметным проникновением 6s-электронов Re под экран, заполненный 4f-оболочки.

**В природе:** в массовых долях, % содержание в земной коре: Mn (0,1), Re ( $\sim 10^{-7}$ ) и Tc обнаружен в следовых количествах.

**Физические свойства.** Mn, Tc, Re – металлы серебристо-белого цвета. От Mn к Re уменьшаются твердость и хрупкость, возрастают температуры плавления и плотность.

#### Получение

1. Чистый марганец получают электролизом раствора  $\text{MnSO}_4$ , а также восстановлением оксидов  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  углеродом, кремнием, алюминием:  $\text{MnO}_2 + \text{C} = \text{CO}_2 + \text{Mn}$ .
2. Рений получают восстановлением перренатов калия ( $600^\circ\text{C}$ ) и аммония ( $450^\circ\text{C}$ ) водородом:
 
$$2\text{KReO}_4 + 7\text{H}_2 = 2\text{Re} + 2\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O},$$

$$2\text{NH}_4\text{ReO}_4 + 7\text{H}_2 = 2\text{Re} + 2\text{NH}_3 + 8\text{H}_2\text{O}.$$
3. Технеций получают из отходов атомной промышленности (продукта деления ядер урана).

## Химические свойства

### 1. Взаимодействие с кислотами

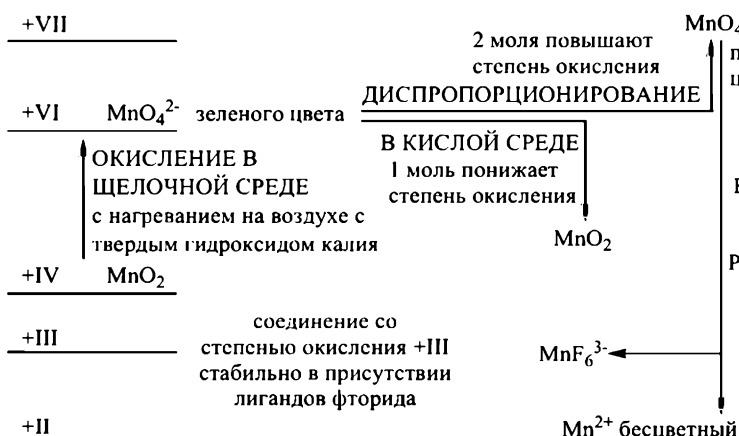
Концентрированные азотная и серная кислоты окисляют марганец до  $Mn^{2+}$ , выделяются, соответственно, NO и SO<sub>2</sub> (при нагревании).

$Mn + HNO_3$  (холодная) ≠ пассивирует.

Re и Tc азотной кислотой окисляются до рениевой или технециевой кислот, например: растворы щелочей на эти металлы практически не действуют

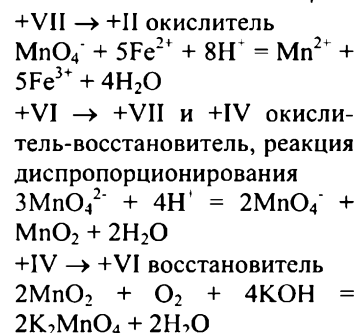


### СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ



### МАРГАНЕЦ

### УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ

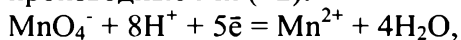


### Окислители

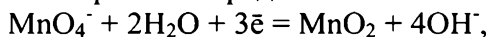
Многообразие степеней окисления марганца и различная их устойчивость в кислой, нейтральной и щелочной среде обуславливают четко прослеживаемую закономерность в проявлении окислительно-восстановительных свойств.

Перманганат калия ( $KMnO_4$ ) – один из наиболее сильных окислителей;

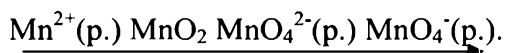
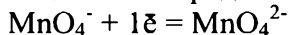
в кислой среде наиболее устойчивы производные  $Mn(+2)$ :



в нейтральной среде:



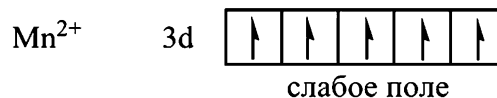
в щелочной среде:



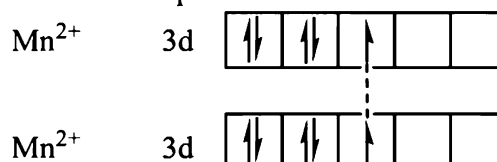
Окислительные свойства увеличиваются.

### Комплексные соединения

Помимо аквакомплексов, для  $Mn(+2)$  характерны комплексные соединения с такими лигандами, как  $OH^-$ ,  $CN^-$ ,  $CNS^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $NH_3$ . Комплексы  $Mn(+2)$  содержат комплексообразователь с неспаренными электронами на 3d-орбиталях как в сильном, так и в слабом поле лигандов:



Поэтому большинство комплексов  $Mn(+2)$  парамагнитно. Диамагнитными комплексы  $Mn(+2)$  могут быть только в том случае, если возникает кластер со связью  $Mn-Mn$ :



Это реализуется, например, в карбонилах.



## 28.2. Соединения элементов подгруппы марганца

Оксиды	
<b>Получение</b>	<p>Марганец, технеций и рений образуют оксиды: <math>\text{MnO}</math>, <math>\text{MnO}_2</math>, <math>\text{Mn}_3\text{O}_4</math>, <math>\text{Mn}_2\text{O}_7</math>; <math>\text{ReO}_2</math>, <math>\text{Re}_2\text{O}_7</math>; <math>\text{Tc}_2\text{O}_7</math>.</p> <p><i>Получение:</i> нагреванием пиролюзита в токе водорода получают <math>\text{MnO}</math>:</p> $\text{MnO}_2 + \text{H}_2 = \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}.$ <p>При длительном <math>\text{MnO}_2</math> на воздухе, образуется <math>\text{Mn}_2\text{O}_3</math>:</p> $4 \text{MnO}_2 = 2 \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2.$ <p>Высший оксид марганца <math>\text{Mn}_2\text{O}_7</math> получают косвенным путем:</p> $2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Mn}_2\text{O}_7 + 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$ <p>Диоксиды рения и технеция получают термическим разложением пертехнатов и перренатов аммония:</p> $2\text{NH}_4\text{EO}_4 = 2\text{EO}_2 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}.$ <p>В ряду оксидов <math>\text{Mn}_2\text{O}_6 - \text{Tc}_2\text{O}_7 - \text{Re}_2\text{O}_7</math> окислительная активность падает.</p>
<b>Физические свойства</b>	<p>За исключением <math>\text{Mn}_2\text{O}_7</math>, оксиды <math>\text{Mn}</math> – твердые вещества. Все они полупроводники. <math>\text{Mn}_2\text{O}_7</math> – зеленовато-бурая маслянистая жидкость. Этот оксид взрывается даже при слабом ударе и нагревании, разлагаясь на <math>\text{Mn}_2\text{O}_3</math> и <math>\text{O}_2</math>. В отличие от <math>\text{Mn}_2\text{O}_7</math>, оксиды <math>\text{Tc}_2\text{O}_7</math> и <math>\text{Re}_2\text{O}_7</math> – стойкие соединения и слабые окислители. <math>\text{Re}_2\text{O}_7</math> гигроскопичен.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p><math>\text{MnO}_2</math> – окислитель, конечным продуктом реакций с его участием обычно являются соединения <math>\text{Mn}^{+2}</math>. <math>\text{MnO}</math> легко взаимодействует с кислотами:</p> $\text{MnO} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}.$ <p>По химической природе <math>\text{MnO}_2</math> амфотерен. При сплавлении со щелочами или основными оксидами он играет роль кислотного оксида, например:</p> $\text{MnO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaMnO}_3.$ <p>При нагревании с кислотами <math>\text{MnO}_2</math> не образует аквакомплексов <math>\text{Mn}^{+4}</math>, а проявляет окислительные свойства, например, окисляет концентрированную соляную кислоту:</p> $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$ <p>При взаимодействии же с серной или азотной кислотой диоксид марганца разлагается с выделением кислорода. При взаимодействии соединений <math>\text{Mn}</math> (IV) с наиболее сильными окислителями образуются производные <math>\text{Mn}</math> (VI) и <math>\text{Mn}</math> (VII), например:</p> $3\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + 6\text{KOH} \xrightarrow{\text{сплавнение}} 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O},$ $2\text{MnO}_2 + 3\text{PbO}_2 + 6\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{HMnO}_4 + 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$ <p><i>Свойства оксидов.</i> Оксиды <math>\text{Mn}</math> и его аналогов, отвечающие всем степеням окисления, кроме высшей, с водой не взаимодействуют.</p> <p>Оксиды <math>\text{Э}_2\text{O}_7</math> энергично взаимодействуют с водой, образуя кислоты – <math>\text{HMnO}_4</math>, <math>\text{HTcO}_4</math>, <math>\text{HReO}_4</math>.</p>

Гидроксиды	
<b>Получение</b>	<p><math>\text{Mn}(\text{OH})_4</math> можно получить окислением на воздухе гидроксида <math>\text{Mn}(\text{OH})_2</math>:</p> $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mn}(\text{OH})_4.$
<b>Химические свойства</b>	<p>Гидроксиды <math>\text{Э}(\text{OH})_4</math> являются амфотерными соединениями. Ниже сопоставлены кислотно-основные свойства известных гидроксидов элементов VIIВ-группы и их стабильность.</p>



	<p>В ряду:</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{Mn}(\text{OH})_2 & - & \text{Mn}(\text{OH})_3 & - & \text{Mn}(\text{OH})_4 & - & \text{H}_2\text{MnO}_4 - \text{HMnO}_4 \\ & & & & \text{Tc}(\text{OH})_4 & - & \text{H}_2\text{TcO}_4 - \text{HTcO}_4 \\ & & & & \text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} & - & \text{Re}(\text{OH})_4 - \text{H}_2\text{ReO}_4 - \text{HReO}_4 \end{array}$ <p style="text-align: center;">→</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ стабильность степени окисления понижается;</li> <li>■ кислотные свойства возрастают;</li> <li>■ основные свойства уменьшаются.</li> </ul>
--	---

Кислоты	
<b>Получение</b>	<p>Кислоты получают по следующей схеме:</p> $\text{Э}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HЭO}_4.$ <p>HTcO<sub>4</sub> получают взаимодействием Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и H<sub>2</sub>O. При внесении Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в воду образуется бесцветный раствор HReO<sub>4</sub>; свободную кислоту выделить не удастся, при удалении воды из раствора выпадает Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Раствор HReO<sub>4</sub> можно приготовить так же, действуя азотной кислотой на металлический Re.</p>
<b>Физические свойства</b>	<p>HMnO<sub>4</sub> неустойчива (разлагается уже выше 3°C). HTcO<sub>4</sub> – красное кристаллическое вещество, HReO<sub>4</sub> – не выделена.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>Оксидам Э(VII) соответствуют кислоты HЭO<sub>4</sub>, которые существуют в растворе. Сила кислот в растворах и их окислительная активность уменьшаются от HMnO<sub>4</sub> к HTcO<sub>4</sub> и HReO<sub>4</sub>. В зависимости от степени окисления марганца меняются окислительно-восстановительные свойства:</p> $\begin{array}{c} \text{Mn}(\text{OH})_6^{2-} - \text{MnO}_4^{2-} - \text{MnO}_4^- \\ \text{Mn}^{4+} \end{array}$ <p style="text-align: center;">амфотерный      кислый      кислый</p> <p>Кислоты H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> и HMnO<sub>4</sub> нестойкие и при получении (действием концентрированной серной кислоты на их соли) мгновенно разлагаются:</p> $\begin{array}{l} 2\text{H}_2\text{MnO}_4 \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2, \\ 2\text{HMnO}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}. \end{array}$ <p>HMnO<sub>4</sub> может существовать в подкисленном водном растворе, а H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> в растворе сразу же диспропорционирует:</p> $3\text{H}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{HMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$

Галогениды	
<b>Получение</b>	<p>Марганец с галогенами образует соединения, отвечающие низшим степеням окисления +2, +3, +4.</p> <p>Рений с галогенами образует соединения, отвечающие более высоким степеням окисления: ReF<sub>4</sub>, ReF<sub>5</sub>, ReF<sub>6</sub> и ReF<sub>7</sub>.</p> <p>При нагревании Mn, Tc и Re энергично взаимодействуют с галогенами, причем с фтором и хлором образуются MnF<sub>3</sub> и MnF<sub>4</sub>, MnCl<sub>2</sub>, ReF<sub>6</sub>, ReCl<sub>5</sub>.</p>
<b>Физические свойства</b>	<p>Галогениды марганца, тугоплавкие солеобразные соединения, а галогениды рения, наоборот – легкоплавкие.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>Эти галогениды характеризуют стабилизацию высших степеней окисления при переходе от Mn к Re. ReF<sub>6</sub> взаимодействует с фторидами щелочных металлов с образованием солей иона ReF<sub>8</sub><sup>2-</sup>:</p> $2\text{KF} + \text{ReF}_6 \rightarrow \text{K}_2[\text{ReF}_8].$

Сульфиды	
Получение	При действии сероводорода на растворы технециевой и рениевой кислот образуются сульфиды: $2\text{H}\text{Э}\text{О}_4 + 7\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Э}_2\text{S}_7 + 8\text{H}_2\text{O}.$
Физические свойства	Сульфиды состава $\text{Э}_2\text{S}_7$ – черные твердые вещества, растворяющиеся в кислотах – окислителях (при этом происходит окисление $\text{S}^{-2}$ и образование $\text{H}\text{Э}\text{О}_4$ ).

### Применение

Основную массу марганца выплавляют в виде *ферромарганца* (сплав 60-90% Mn и 40-10% Fe) при восстановлении смеси железных и марганцевых руд углем в электрической печи. Около 90% марганца применяется в металлургии для раскисления и легирования сталей. Он придает сплавам железа коррозионную стойкость, вязкость и твердость. Рений в основном используется в электротехнической промышленности и как катализатор.

Из соединений элементов подгруппы марганца наибольшее применение имеет  $\text{MnO}_2$ . Это исходный продукт для получения всех остальных производных марганца. Диоксид применяют также в качестве катализатора, дешевого окислителя, деполяризатора в гальванических элементах, в том числе батарей карманных фонариков и т.д. Манганат (VII) калия используется в медицине. Ряд соединений используют в качестве микроудобрений. Соединения рения, как сам металл, применяют в качестве катализаторов.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Какие степени окисления возможны для марганца, технеция и рения?
2. В каких кислотах растворяется марганец? Напишите уравнения реакций.
3. Напишите уравнения реакций, в которых соединения марганца (IV) являются: а) восстановителями; б) окислителями.
4. Укажите различия в строении атомов элементов подгруппы марганца и галогенов.
5. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты:
  - а)  $\text{MnO}_2 + \text{S} + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \dots$
  - б)  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
  - в)  $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \dots$

## Глава 29. ЭЛЕМЕНТЫ VIIIВ-ПОДГРУППЫ

### 29.1. Общая характеристика элементов

Элементы триады железа имеют валентную электронную конфигурацию  $\text{Fe}(3d^6 4s^2)$ ,  $\text{Co}(3d^7 4s^2)$ ,  $\text{Ni}(3d^8 4s^2)$ . Валентные электроны  $3d^n 4s^2$  (где  $n=6, 7, 8$ ) распределены следующим образом:

Некоторые свойства элементов и простых веществ триады железа приведены ниже:

Свойства	Fe	Co	Ni
Валентная электронная конфигурация	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
Атомный радиус, нм	0,126	0,125	0,124
Ионный радиус, $\text{\AA}^{2+}$ , нм	0,080	0,078	0,074
Ионный радиус, $\text{\AA}^{3+}$ , нм	0,067	0,064	0,062
Потенциалы ионизации, В			
$I_1: \text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e}$	7,89	7,87	7,63
	→ уменьшается		
ОЭО	1,7(1,8)	1,7-1,8	1,8
Степень окисления	+2, +3, +6	+2, +3	+2
Простые вещества:			
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,87	8,84	8,91
	→ увеличивается		
t. пл., °C	1536	1495	1453
t. кип., °C	3250	3185	3075
	→ уменьшается		

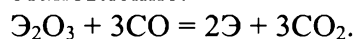
#### В природе

в массовых долях, % содержание в земной коре: Fe (4,65), Co ( $2 \cdot 10^{-3}$ ) и Ni (0,1).

**Минералы и руды:** гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), кобальтин ( $\text{CoAsS}$ ), миллерит ( $\text{NiS}$ ,  $\text{NiAsS}$ ).

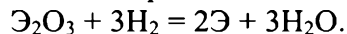
#### Получение

1. Аллюотермическое восстановление:



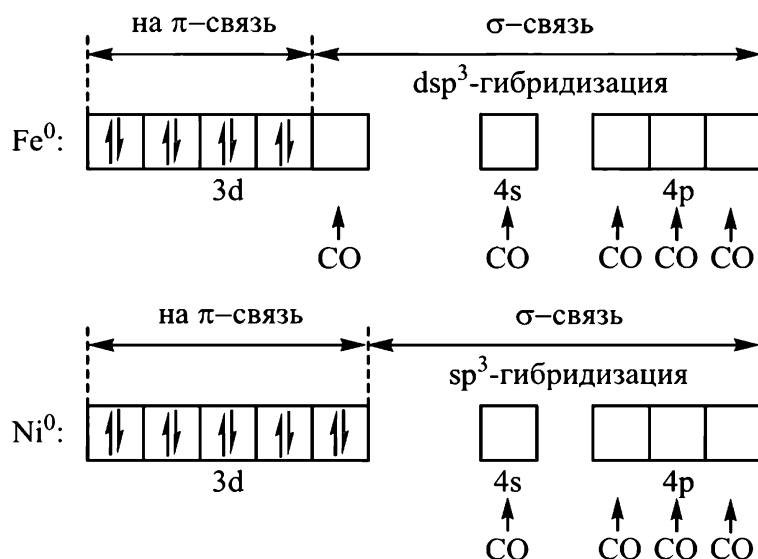
2. Восстановление оксида

$\text{Э}_2\text{O}_3$  водородом:



#### Физические свойства

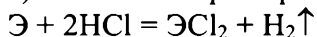
Fe, Co, Ni – металлы серебристо-серого цвета, пластичные и прочные.



### Химические свойства

#### 1. Взаимодействие с кислотами:

а) соляная и серная разбавленные кислоты окисляют железо, кобальт и никель до Э(II).



б) концентрированные азотная и серная кислоты, а также царская водка окисляют Fe до Э(III), а Co и Ni – до Э(II).

#### 2. Взаимодействие со щелочами:

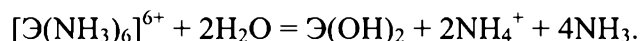
При 600°C никель взаимодействует с расплавленными щелочами. Водные растворы щелочей на металлы не действуют.

3. В ряду напряжений металлов железо, кобальт и никель располагаются левее водорода, поэтому они взаимодействуют с растворами кислот с выделением водорода.

### Комплексные соединения

Способность к образованию комплексных соединений, свойственная всем переходным металлам, наиболее ярко проявляется у элементов триады железа. Помимо дефектности d-оболочки, здесь немаловажную роль играет то, что атомные и ионные радиусы железа, кобальта и никеля наименьшие среди 3d-элементов, в силу чего увеличивается поляризующее действие и образуются более прочные связи с лигандами. Устойчивость аммиачных комплексов Э (+2) увеличивается в ряду Fe – Co – Ni. Это объясняется внешней  $sp^3d^2$  гибридизацией с образованием высокоспиновых комплексов у всех трех элементов.

Аммиачные комплексы Fe (+2) и Co (+2) устойчивы лишь в твердом состоянии и в насыщенных водных растворах аммиака. При растворении в воде они разрушаются:



Для Fe, Co, Ni характерны карбонильные комплексные соединения, которые отвечают нулевой степени окисления металлов. Наиболее типичными среди карбониллов являются  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Все карбонилы диамагнитны, поскольку лиганды CO создают сильное поле, в результате чего валентные d-электроны комплексообразователя спариваются. Эти неподеленные электронные пары комплексообразователя образуют  $\pi$ -связи с молекулами CO по донорно-акцепторному механизму.  $\sigma$ -связи образуются за счет неподеленных электронных пар молекул CO и оставшихся вакантных орбиталей комплексообразователя.

## 29.2. Соединения элементов семейства железа

Оксиды	
<b>Получение</b>	<p>Железо, кобальт и никель образуют оксиды: ЭО, <math>\text{Э}_2\text{O}_3</math> и <math>\text{Э}_3\text{O}_4</math> (<math>\text{ЭO} \cdot \text{Э}_2\text{O}_3</math>). При нагревании <math>\text{Fe}(\text{OH})_3</math> выделяется красно-коричневый <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>, который весьма устойчив и разлагается лишь при температуре больше 1400°C, образуя <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math>.</p> <p>При обезвоживании <math>\text{Co}(\text{OH})_3</math> нагреванием не получается <math>\text{Co}_2\text{O}_3</math>, а образуется <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math>.</p> $\text{Co}(\text{OH})_3 \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{150^\circ\text{C}} \text{CoO}(\text{OH}) \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}, -\text{O}_2]{250^\circ\text{C}} \text{Co}_3\text{O}_4 \xrightarrow[-\text{O}_2]{900^\circ\text{C}} \text{CoO}$
<b>Физические свойства</b>	<p><math>\text{FeO}</math> – черный, т. пл. 1638°C, <math>\text{CoO}</math> – темно-зеленый, т. пл. 1935°C. <math>\text{NiO}</math> – темно-зеленый, т.пл. 1990°C. Эти вещества имеют кристаллическую решетку хлорида натрия и являются нестехиометрическими соединениями.</p> <p><math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> и <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math> – полупроводники.</p> <p><math>\text{RuO}_4</math> – золотисто-желтый, <math>\text{OsO}_4</math> – бесцветный. Это легкоплавкие (т. пл. 25,5 – 40°C), летучие вещества, ядовиты.</p> <p>Оксиды ЭО нерастворимы в воде и не взаимодействуют с ней и растворами щелочей.</p>

<b>Химические свойства</b>	Наиболее устойчивы $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{CoO}$ и $\text{NiO}$ . Оксиды $\text{FeO}$ , $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – неустойчивы.
----------------------------	---

<b>Гидроксиды</b>	
<b>Получение</b>	Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_3$ могут быть получены для всех элементов триады железа. Их основные функции выражены слабее, чем для производных $\text{Э}(+2)$ $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3.$
<b>Физические свойства</b>	При добавлении щелочей к растворам, содержащим $\text{Э}^{2+}$ , выпадают в осадок гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (бесцветный), $\text{Co}(\text{OH})_2$ (розовый), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (зеленый). $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выпадает в осадок при действии щелочей и раствора аммиака на растворы, содержащие $\text{Fe}^{3+}$ .
<b>Химические свойства</b>	В ряду $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Co}(\text{OH})_3 - \text{Ni}(\text{OH})_3$ в силу уменьшения стабильности степени окисления “+3” устойчивость гидроксидов падает. Амфотерность $\text{Э}(\text{OH})_2$ выражена очень слабо. При нагревании $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , $\text{Co}(\text{OH})_2$ , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ без доступа кислорода получают оксиды. Амфотерные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_3$ проявляются только при сплавлении со щелочами и основными оксидами, при этом образуются ферриты $\text{M}^+\text{FeO}_2$ и $\text{M}^{2+}(\text{FeO}_2)_2$ .

<b>Галогениды</b>	
<b>Получение</b>	Безводные галогениды $\text{FeG}_2$ , $\text{CoG}_2$ и $\text{NiG}_2$ получают нагреванием кристаллогидратов галогенидов в токе галогеноводорода. При обезвоживании кристаллогидратов на воздухе образуются препараты, загрязненные оксидами и гидроксидами вследствие гидролиза.
<b>Физические свойства</b>	$\text{FeCl}_2$ – бесцветный, $\text{CoCl}_2$ имеет голубую окраску, $\text{NiCl}_2$ – желтую. Указанные соединения образуют кристаллогидраты $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В этих соединениях ионы металла окружены как молекулами $\text{H}_2\text{O}$ , так и галогенид-ионами: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ , $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ . $\text{FeCl}_3$ – темно-коричневые кристаллы, т. пл. – $308^\circ\text{C}$ , т. кип. – $317^\circ\text{C}$ .

<b>Сульфиды</b>	
<b>Получение</b>	При действии сероводорода и растворимых сульфидов на растворы солей $\text{Э}^{2+}$ выпадают черные осадки сульфидов $\text{FeS}$ , $\text{CoS}$ и $\text{NiS}$ . Поскольку $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Ni}^{3+}$ – окислители, их сульфиды $\text{Э}_2\text{S}_3$ при осаждении из водного раствора не образуются. При действии сероводорода на растворы солей $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Ni}^{3+}$ получается смесь сульфидов $\text{ЭС}$ и серы.
<b>Физические свойства</b>	$\text{FeS}$ , $\text{CoS}$ и $\text{NiS}$ – растворяются в разбавленных кислотах. В природе часто встречается $\text{FeS}_2$ – пирит. Это золотисто-желтый минерал, по внешнему виду похожий на металл (но очень хрупкий), полупроводник.

<b>Применение</b>
Сплавы Fe наиболее широко применяются, при этом чаще всего в виде сталей с разными свойствами. Особо широко используются кобальтовые, никелевые сплавы. Многие из них жаропрочны и жаростойки. Например, сплав виталлиум (65% Co, 28% Cr, 3% Ni и 4% Mo), применяемый для изготовления деталей реактивных двигателей и газовых турбин, сохраняет высокую прочность и практически не подвергается газовой коррозии вплоть до $800-900^\circ\text{C}$ . Имеются также кислотоупорные сплавы, не уступающие платине.

Природные соединения с примесями разновидности оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  применяются в качестве желтых (охра), красных (мумия) и коричневых (умбра) пигментов для красок:  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – рабочий слой магнитных лент.

#### Контрольные вопросы и упражнения

1. Объясните, почему восьмая группа объединяет элементы, порядковые номера которых отличаются на единицу (Fe, Co, Ni).
2. Как взаимодействует железо с концентрированной и разбавленной серной кислотой? Напишите уравнения реакций.
3. Как окрашены ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ?
4. Что такое карбонилы? К какой группе соединений они относятся?
5. Какой из двухвалентных ионов –  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$  обладает более сильными восстановительными свойствами? Приведите примеры реакций, в которых проявляется это различие.

## Глава 30. ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

### 30.1. Общая характеристика платиновых металлов

В подгруппу платиновых металлов входят: рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir, платина Pt. Основные характеристики элементов и простых веществ приведены ниже:

Свойства	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Валентная электронная конфигурация	4d <sup>7</sup> 4s <sup>1</sup>	4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	4d <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
Атомный радиус, нм	0,133	0,134	0,137	0,135	0,136	0,138
Ионный радиус, Э <sup>4+</sup> , нм	0,062	0,065	0,064	0,065	0,065	0,064
Потенциалы ионизации, В	7,36	7,46	8,33	8,5	9,1	9,0
I <sub>1</sub> : Э → Э <sup>+</sup> + ē				увеличивается		
ОЭО	2,0	2,1	2,1	2,1	2,1	2,2
Степень окисления	+4,+6,+8	+3,+4,+6	+2,+4,+6	+4,+6,+8	+3,+4,+6	+2,+4,+6
				уменьшается		
Простые вещества:						
Плотность, г/см <sup>3</sup>	12,45	12,41	12,02	22,61	22,50	21,45
t. пл., °C	2400	1966	1555	2700	2457	1774
t. кип., °C	4200	3900	3179	4600	4500	3800

1. Близость атомных радиусов всех шести платиноидов (0,133→0,138 нм) и особая близость ионных радиусов в горизонтальных триадах обусловлена горизонтальной аналогией, а близость атомных радиусов в вертикальных диадах (Ru – Os, Ru – Ir, Pd – Pt) – лантаноидной контракцией.
2. Высокие для металлов значения ОЭО (2,0 – 2,2) говорят о благородности этих металлов, а их близкие значения – о сходстве химических свойств.

#### В природе

Все платиновые металлы относятся к редким элементам. Их содержание в земной коре  $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  масс. долей, %. Они встречаются в самородном состоянии, а также в виде примесей в рудах.

#### Физические свойства

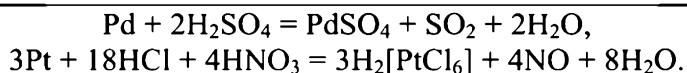
Все платиноиды – серебристо-белые металлы, образуют плотно упакованные кристаллические структуры, тугоплавки.

#### Химические свойства

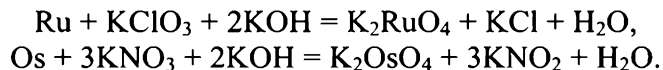
Платиноиды принадлежат к благородным металлам и в ряду напряжений располагаются правее водорода.

Все платиновые металлы устойчивы по отношению к минеральным кислотам. Не действует на них и горячая азотная кислота (кроме палладия), и даже царская водка (кроме платины).





При сплавлении Ru и Os с окислительно-щелочными смесями образуются растворимые соли – рутенаты и осматы:



### 30.2. Соединения элементов платиновых металлов

Оксиды и гидроксиды	
<b>Получение, физические и химические свойства</b>	<p>Оксиды и гидроксиды рутения (IV) и осмия (IV) – преимущественно кислотные соединения. Диоксиды ЭО<sub>2</sub> (черного цвета) в воде не растворяются, но взаимодействуют с галогеноводородными кислотами:</p> $\text{ЭО}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{ЭCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O}.$ <p>Для Ru и Os известны тетраоксиды: RuO<sub>4</sub> (золотисто-желтый) и OsO<sub>4</sub> (бесцветный). Это легкоплавкие (т. пл. 25,5 - 40°C), летучие вещества, т.к. их кристаллические решетки образованы молекулами ЭО<sub>4</sub>. Молекулы имеют тетраэдрическое строение. RuO<sub>4</sub> получают окислением рутенатов (IV):</p> $\text{Na}_2\text{RuO}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{RuO}_4 + 2\text{NaCl}.$ <p>OsO<sub>4</sub> образуется при окислении порошкообразного осмия или его соединений кислородом, азотной кислотой и другими окислителями. OsO<sub>4</sub> растворим в воде, но определенных соединений при этом не образует. Кислотные свойства проявляет при взаимодействии с основными соединениями. При взаимодействии тетраоксида осмия с концентрированными щелочами образуются осматы (VIII) типа M<sub>2</sub><sup>+1</sup>[OsO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] (желто-коричневого цвета), а при взаимодействии с фторидами щелочных металлов – M<sub>2</sub><sup>+1</sup>[OsO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>] (красно-коричневого цвета), например:</p> $2\text{KOH} + \text{OsO}_4 \rightarrow \text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2],$ $2\text{KF} + \text{OsO}_4 \rightarrow \text{K}_2[\text{OsO}_4\text{F}_2].$ <p>При одновременном действии на OsO<sub>4</sub> концентрированного KOH и NH<sub>3</sub> образуется осмат (VIII) типа K[OsO<sub>3</sub>N] (желтые кристаллы):</p> $\text{KOH} + \text{OsO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{K}[\text{OsO}_3\text{N}] + 2\text{H}_2\text{O}.$ <p>Рутенаты (VIII) не устойчивы. В щелочах RuO<sub>4</sub> растворяется, выделяя O<sub>2</sub>:</p> $4\text{NaOH} + 2\text{RuO}_4 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{RuO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$ <p>RuO<sub>4</sub> – сильный окислитель: окисляет концентрированную соляную кислоту, со спиртами взрывается, при нагревании со взрывом распадается на RuO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. OsO<sub>4</sub> и RuO<sub>4</sub> – ядовиты. OsO<sub>4</sub> по запаху напоминает хлор, а RuO<sub>4</sub> – озон.</p>

Кислоты
<p>Соединения типа H<sub>2</sub>ЭО<sub>4</sub> (рутениевая, осмиевая кислоты) не получены: при действии кислот оксорутинаты (VI) и гидроксоосматы (VI) разлагаются, например:</p> $2\text{Na}_2\text{RuO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{RuO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$ <p>Получены также рутинаты (VI) и осматы (VI) следующих типов M<sub>2</sub><sup>+1</sup>[ЭО<sub>2</sub>Hal<sub>4</sub>], M<sub>2</sub><sup>+1</sup>[OsNHal].</p>

Галогениды	
<b>Получение</b>	Для Ru и Os известны гексафториды: RuF <sub>6</sub> и OsF <sub>6</sub> ; галогениды ЭНal <sub>3</sub> , RhF <sub>6</sub> , IrF <sub>6</sub> получают сжиганием металлов в атмосфере фтора.
<b>Физические свойства</b>	RuF <sub>6</sub> – коричневого цвета, т. пл. 54°C. OsF <sub>6</sub> – желто-зеленый, т. пл. 33°C. RhF <sub>6</sub> – красно-коричневого цвета, т. пл. 70°C, IrF <sub>6</sub> – желтого (т. пл. 44°C, т. кип. 53°C). PtF <sub>6</sub> – летучее кристаллическое вещество темно-красного цвета (т. пл. 61°C, т. кип. 69°C).
<b>Химические свойства</b>	<p>Гексафториды Ru и Os очень реакционноспособны, легко разлагаются на элементарный фтор и низшие фториды.</p> <p>Гексафториды, в особенности RhF<sub>6</sub>, неустойчивы. Они сильные окислители, энергично окисляют воду:</p> $3\text{IrF}_6 + 15\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ir}(\text{OH})_4 + 18\text{HF} + \text{O}_3,$ <p>в отсутствие воды окисляют даже свободный хлор и NO:</p> $2\text{RhF}_6 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{RhF}_3 + 6\text{ClF},$ $\text{NO} + \text{IrF}_6 \rightarrow \text{NO}^+ + [\text{IrF}_6]^-.$ <p>Устойчивость гексафторидов уменьшается в ряду WF<sub>6</sub> &gt; ReF<sub>6</sub> &gt; OsF<sub>6</sub> &gt; IrF<sub>6</sub> &gt; PtF<sub>6</sub>. Особо неустойчивый PtF<sub>6</sub> относится к числу наиболее сильных окислителей, является фторирующим агентом. Он легко фторирует BrF<sub>3</sub> до BrF<sub>5</sub>, бурно реагирует с металлическим ураном, образуя UF<sub>6</sub>, разлагает воду с выделением кислорода, реагирует со стеклом. PtF<sub>6</sub> окисляет также молекулярный кислород до O<sub>2</sub><sup>+</sup>[PtF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. В отличие от Co (III) комплексные галогениды у Rh (III) и Ir (III) очень устойчивы. При взаимодействии RhCl<sub>3</sub> с HCl получается хорошо растворимая в воде гексахлорродиевая кислота – H<sub>3</sub>[RhCl<sub>6</sub>], соли которой (гексахлорродиаты) обычно ярко-красного цвета.</p>

### Применение

Области применения родия и иридия определяются их большой коррозионной стойкостью и высокой твердостью. Из этих металлов изготавливают ответственные детали контрольно-измерительных приборов. Родий, обладающий высокой отражательной способностью, используется как покрытие в зеркалах и рефлекторах. Платинородиевые сплавы применяются в качестве катализаторов окисления аммиака в производстве азотной кислоты.

Благодаря высокой твердости и высокой коррозионной устойчивости, осмий и его сплавы с рутением (и иридием) применяются для изготовления ответственных деталей точных измерительных приборов, а также наконечников перьев авторучек. Осмий, рутений и железо – высокоэффективные катализаторы синтеза аммиака. Рутений и осмий – эффективные катализаторы процессов гидрогенизации, синтеза углеводородов с длинными цепями.

Тетраоксиды осмия и рутения ядовиты. OsO<sub>4</sub> по запаху напоминают хлор, а RuO<sub>4</sub> – озон. OsO<sub>4</sub> – наиболее часто применяемое соединение осмия. Его используют как мягкий окислитель и катализатор в органическом синтезе (например, картизона) и для подкрашивания животных тканей при их микроскопическом исследовании.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Как взаимодействуют платина и палладий с водородом?
2. Почему химия платиновых металлов – это в основном химия комплексных соединений? Чем обусловлено большое разнообразие координационных соединений этих элементов?
3. Закончить уравнения реакций:
  - а) Os + KNO<sub>3</sub> + KOH → K<sub>2</sub>OsO<sub>4</sub> + ...
  - б) K<sub>2</sub>OsO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → OsO<sub>2</sub> + ...
  - в) RuO<sub>4</sub> + HBr → H<sub>2</sub>RuBr<sub>6</sub> + ...
  - г) K<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → RuO<sub>2</sub> + ...
4. Чем объяснить различие в значении наиболее характерных положительных степеней окисления атомов семейства платиновых металлов?
5. Что получается в результате взаимодействия платины с “царской водкой”. Написать уравнение реакции.

## Глава 31. ЭЛЕМЕНТЫ IV-ПОДГРУППЫ

### 31.1. Общая характеристика элементов IV-подгруппы меди

К IV-подгруппе относятся медь Cu, серебро Ag, золото Au. Медь и ее аналоги являются предпоследними d-элементами, атомы которых содержат полностью заполненный электро-нами d-подуровень. Валентные электроны  $(n-1)d^{10}ns^1$  распределены следующим образом:

Некоторые свойства элементов IV-подгруппы приведены ниже:

Свойства	Cu	Ag	Au
Строение внешних и пред-внешних слоев	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
Атомный радиус, нм	0,128	0,144	0,144
Ионный радиус, $\text{\AA}^{4+}$ , нм	0,098	0,113	0,137
Потенциалы ионизации, В			
$I_1: \text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e}$	7,726	7,576	9,226
$I_2: \text{Э} \rightarrow \text{Э}^{2+} + \bar{e}$	20,290	21,482	20,51
ОЭО	2,0	1,9	2,3
Простые вещества:			
t. пл., °C	1083	960,5	1063
t. кип., °C	2600	2210	2970
Плотность, г/см <sup>3</sup>	8,96	10,51	19,32

**В природе:** На земле эти элементы содержатся в следующих соотношениях (масс.доли, %): Cu  $3 \cdot 10^{-3}$ , Ag  $2 \cdot 10^{-6}$ , Au  $5 \cdot 10^{-8}$ .

**Основные минералы:** CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, CuO, Ag<sub>2</sub>S, AgCl.

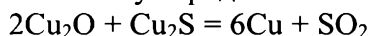
#### Физические свойства

Cu, Ag, Au – блестящие металлы красного (Cu), белого (Ag) и желтого (Au) цвета, обладающие исключительной пластичностью и ковкостью.

Элементы подгруппы меди превосходят все остальные металлы по величине электрической проводимости и теплопроводности.

#### Получение

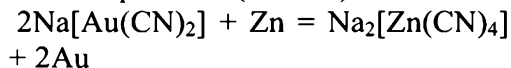
1. Оксид меди восстанавливают избытком сульфида:



2. Медь извлекают из халькопирита:  $2\text{CuFeS}_2 + 5\text{O}_2 + 2\text{SiO}_2 = 2\text{Cu} + 2\text{FeSiO}_3 + 4\text{SO}_2$

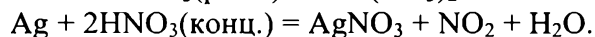
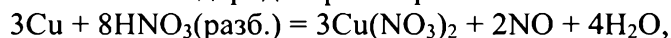
3. Серебро получают при переработке сернистых минералов других металлов (цинка, меди, свинца).

4. Золото получают по методу П.Р. Багратиона (1843 г.):

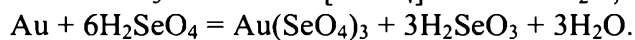


#### Химические свойства

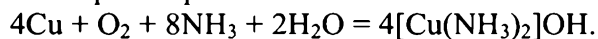
1. *Взаимодействие с кислотами.* Cu, Ag, Au не вытесняют водород из растворов кислот.



Au в азотной кислоте не растворяется, но быстро взаимодействует с царской водкой:



2. Медь при участии кислорода реагирует с водными растворами аммиака:



### Комплексные соединения

Комплексообразовательная способность элементов IB-группы объясняется дефектностью (n-1)d-оболочек (при степенях окисления больше +1), а также π-связыванием спаренных электронов тех же орбиталей с лигандами.

При переходе от меди к золоту комплексообразовательная способность возрастает вследствие лабильности d-электронных пар у более тяжелых элементов.

Из ацидокомплексов Э (+1) наиболее устойчивы цианидные. Например, для  $[\text{CuCl}_2]^-$  –  $pK = 5,96$ , а для  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  –  $pK = 16,0$ . У более тяжелых элементов возрастает устойчивость однотипных комплексов:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ( $pK = 21,1$ ),  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ( $pK = 38,3$ ).

Аквакомплексы катионов металлов подгруппы меди нестойки. Для Cu (+1) и Ag (+1) гораздо устойчивее аммиакаты. С увеличением числа лигандов растет прочность комплекса.

Золото в степени окисления (+2) не образует комплексов.

Для Au (+3) характерны очень устойчивые цианидный  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  ( $pK = 56,0$ ) и роданидный  $[\text{Au}(\text{CNS})_4]^-$  ( $pK = 42,0$ ) комплексы. Устойчивость этих комплексов определяется наложением двух факторов: увеличением степени окисления комплексообразователя и мощным кристаллическим полем лигандов  $\text{CN}^-$  и  $\text{CNS}^-$ , которыми и открывается спектроскопический ряд.

### 31.2. Соединения элементов IB-подгруппы

Оксиды	
<b>Получение</b>	<p>Медь образует оксиды: черный CuO и красный <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> и <math>\text{Cu}_2\text{O}_3</math> (малоустойчивый).</p> <p><i>Получение.</i></p> <p>1) Оксид меди получают прямым взаимодействием меди с кислородом:  <math>\text{Cu} + \text{O}_2 = \text{CuO} (500^\circ\text{C})</math>,  <math>4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 (800^\circ\text{C})</math>.</p> <p>2) Оксид серебра (I) <math>\text{Ag}_2\text{O}</math> получают при действии щелочей на растворы солей серебра:  <math>2\text{AgNO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}</math>.</p> <p>3) <math>\text{Au}_2\text{O}_3</math> получают осторожным обезвоживанием <math>\text{Au}(\text{OH})_3</math>:  <math>2\text{Au}(\text{OH})_3 = \text{Au}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}</math>.</p> <p>Устойчивость оксидов от <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> к <math>\text{Ag}_2\text{O}</math> резко уменьшается.</p>
<b>Физические свойства</b>	<p><math>\text{CuO}</math> – черный, выше <math>1100^\circ\text{C}</math> разлагается на <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> и <math>\text{O}_2</math>, поэтому при высокотемпературном окислении меди образуется красный <math>\text{Cu}_2\text{O}</math>.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p><math>\text{Cu}_2\text{O}</math> и <math>\text{CuO}</math> не взаимодействуют с водой. С кислотами реагируют с образованием солей <math>\text{Cu}^+</math> и <math>\text{Cu}^{+2}</math>. Легко растворяются в водном растворе аммиака:</p> $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH},$ <p style="text-align: center;">бесцветный</p> $\text{CuO} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2.$ <p style="text-align: center;">темно-синий</p> <p>При сплавлении <math>\text{CuO}</math> со щелочами образуются темно-синие купраты <math>\text{M}_2^+\text{CuO}_2</math>.</p>

### Гидроксиды

<b>Получение</b>	<p>При действии щелочей на растворы солей <math>\text{Cu}^{+2}</math> осаждается синий гидроксид <math>\text{Cu}(\text{OH})_2</math>.</p> <p><math>\text{AgOH}</math> существует только в очень разбавленном растворе, при выделении он разлагается на <math>\text{Ag}_2\text{O}</math> и <math>\text{H}_2\text{O}</math>.</p>
------------------	--

	<p>Гидроксиды <math>\text{Cu}(\text{OH})_2</math> и <math>\text{Au}(\text{OH})_3</math> получают действием щелочи на растворимые соли <math>\text{Cu}^{2+}</math> и <math>\text{Au}^{3+}</math>:</p> $\text{CuCl}_2 + 2\text{KOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{KCl},$ $\text{AuCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}.$
<b>Химические свойства</b>	<p>Гидроксиды ЭОН неустойчивы, являются слабыми основаниями. Из гидроксидов ЭОН устойчив <math>\text{AgOH}</math>, два других распадаются на воду и <math>\text{Э}_2\text{O}</math>.</p> <p><math>\text{Cu}(\text{OH})_2</math> – слабое основание, обладающее в небольшой степени амфотерными свойствами – оно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием ярко-синих растворов гидроксикупратов <math>\text{M}_2^+[\text{Cu}(\text{OH})_4]</math>. <math>\text{Cu}(\text{OH})_2</math> легко разлагается при нагревании:</p> $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}.$ <p>Этот процесс происходит и при кипячении растворов с осадком <math>\text{Cu}(\text{OH})_2</math>. Гидроксиды <math>\text{Cu}(\text{OH})_2</math> и <math>\text{Au}(\text{OH})_3</math> амфотерны:</p> $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4],$ $\text{Au}(\text{OH})_3 + \text{KOH} = \text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4].$

<b>Галогениды</b>	
<b>Получение</b>	<p>При комнатной температуре медь практически не взаимодействует с фтором вследствие образования прочной защитной пленки фторида меди. Хлориды <math>\text{CuCl}_2</math>, <math>\text{AgCl}</math> и <math>\text{AuCl}_3</math> образуются в результате взаимодействия элементарных веществ при нагревании.</p>
<b>Физические свойства</b>	<p>Галогениды <math>\text{Cu}</math>, <math>\text{Ag}</math>, <math>\text{Au}</math> – более легкоплавки и летучи, чем галогениды элементов подгруппы IA, вследствие большей доли ковалентной связи. Растворимость <math>\text{AgF}</math> уменьшается при переходе от <math>\text{AgF}</math> к <math>\text{AgI}</math>. <math>\text{AgF}</math> хорошо растворим в воде, а <math>\text{AgCl}</math> (белый), <math>\text{AgBr}</math> (желтоватый), <math>\text{AgI}</math> (желтый) выпадают в осадок при взаимодействии <math>\text{Ag}^+</math> с <math>\text{F}^-</math>.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>В избытке основных галогенидов <math>\text{CuF}_2</math> образуют галогенocupраты (II) типа <math>\text{M}^+[\text{CuF}_3]</math> и <math>\text{M}_2^+[\text{CuF}_4]</math>.</p> <p>Металлы легче всего реагируют с галогенами (<math>\text{Cu}</math> при обычной температуре, <math>\text{Ag}</math> и <math>\text{Au}</math> при нагревании).</p> <p>Нерастворимые в воде и кислотах галогениды ЭГ довольно значительно растворяются в растворах галогеноводородных кислот или основных галогенидов:</p> $\text{CuCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{CuCl}_2],$ $\text{AgI} + \text{KI} \rightarrow \text{K}[\text{AgI}_2].$ <p><math>\text{AgCl}</math> растворяется в растворе аммиака с образованием аммиаката:</p> $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}.$ <p>Аналогичная реакция идет с бромидом серебра, но не идет с иодидом, т.к. ПР этой соли очень мало.</p> <p>Все галогениды серебра растворяются при действии тиосульфата натрия:</p> $\text{AgF} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaF}.$

<b>Сульфиды</b>	
<b>Получение</b>	<p>Ионы <math>\text{S}^{2-}</math> дают с <math>\text{Cu}^{2+}</math> черный осадок сульфида меди (II) – <math>\text{CuS}</math>. <math>\text{Cu}_2\text{S}</math> (I) получают взаимодействием меди с серой при нагревании.</p> <p><math>\text{Ag}_2\text{S}</math> (черный) образуется при взаимодействии <math>\text{Ag}^+(\text{p.})</math> и <math>\text{S}^{2-}(\text{p.})</math> и при действии на серебро сероводорода и других сернистых соединений (в присутствии кислорода). Этим обусловлено почернение изделий из серебра.</p> <p>Известны сульфиды меди <math>\text{Cu}_2\text{S}</math> и <math>\text{CuS}</math>, халькогениды серебра <math>\text{Ag}_2\text{S}</math>, <math>\text{Ag}_2\text{Se}</math>, <math>\text{Ag}_2\text{Te}</math>, а также халькогениды золота <math>\text{Au}_2\text{S}_3</math>, <math>\text{Au}_2\text{Se}_3</math> и <math>\text{AuTe}_2</math>.</p>

	<p>Сульфиды <math>\text{Cu}_2\text{S}</math> и <math>\text{CuS}</math> получают прямым синтезом из элементов:</p> $\text{Cu} + \text{S} = \text{CuS},$ $2\text{Cu} + \text{S} = \text{Cu}_2\text{S}.$ <p>Осаждением из водных растворов растворимых солей <math>\text{Cu}^{2+}</math> может быть выделен <math>\text{CuS}</math>.  Действием сероводорода на раствор <math>\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]</math> получают <math>\text{Au}_2\text{S}</math>:</p> $2\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{H}_2\text{S} = \text{Au}_2\text{S} + 2\text{KCN} + 2\text{HCN}.$
<b>Физические свойства</b>	<p><math>\text{CuFeS}_2</math> – халькопирит, <math>\text{Cu}_2\text{S}</math> – халькозин (медный блеск), <math>\text{CuS}</math> – ковеллин, <math>\text{Ag}_2\text{S}</math> – аргентит (серебрянный блеск).  <math>\text{Cu}_{2-x}\text{S}</math> – черный, ПР = <math>10^{-50}</math>, полупроводник; <math>\text{Ag}_2\text{S}</math> – т. пл. <math>827^\circ\text{C}</math>, ПР = <math>10^{-50}</math>; <math>\text{Au}_2\text{S}</math> – коричневый порошок, при <math>240^\circ\text{C}</math> разлагается на <math>\text{Au}</math> и <math>\text{S}</math>.</p>
<b>Химические свойства</b>	<p>Некоторое количество меди получают из бедных руд гидрометаллургическими методами. Для этого руду обрабатывают различными растворами, реагирующими с соединениями меди с образованием <math>\text{Cu}^{2+}</math> (р.), в частности, раствором <math>\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3</math> при содержании в руде <math>\text{Cu}_2\text{S}</math>:</p> $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 4\text{FeSO}_4 + 2\text{CuSO}_4 + \text{S}.$

### Применение

Друг с другом и со многими другими металлами  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  образуют сплавы. Из сплавов меди наибольшее значение имеют бронзы (90%  $\text{Cu}$ , 10%  $\text{Sn}$ ), томпак (90%  $\text{Cu}$ , 10%  $\text{Zn}$ ), мельхиор (68%  $\text{Cu}$ , 30%  $\text{Ni}$ ), латунь (60%  $\text{Cu}$ , 40%  $\text{Zn}$ ), а также монетные сплавы (95%  $\text{Cu}$  и 5%  $\text{Al}$  – разменные монеты, 80%  $\text{Cu}$  и 20%  $\text{Ni}$  – монеты).

Светочувствительность галогенидов серебра используется для приготовления светочувствительных эмульсий. Важное значение имеет  $\text{AgNO}_3$ , из которого получают все остальные производные серебра. Оксид меди (I) применяют для окрашивания стекла, эмалей, а также в полупроводниковой технике. Из соединений меди (II) технически наиболее важен кристаллогидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (медный купорос). Он применяется для получения минеральных красок, для борьбы с вредителями и болезнями растений в сельском хозяйстве, служит исходным продуктом для получения меди и ее соединений и т.д.

Все растворимые производные меди, серебра и золота ядовиты!

### Контрольные вопросы и упражнения

- Какие степени окисления характерны для элементов подгруппы меди? Как согласовать валентные свойства этих элементов с особенностями строения их атомов?
- Напишите уравнения реакций взаимодействия серебра с азотной кислотой: а) разбавленной; б) концентрированной.
- Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты:
  - $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$
  - $\text{AgCl} + \text{SnCl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
  - $\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
  - $\text{CuCl}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- Сравните окислительно-восстановительные свойства соединений элементов подгруппы меди.
- Напишите комплексные соединения меди, серебра и золота с лигандами:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ .



## Глава 32. ЭЛЕМЕНТЫ IIВ-ПОДГРУППЫ

### 32.1. Общая характеристика элементов

К элементам IIВ-подгруппы относятся цинк, кадмий, ртуть. Элементы подгруппы цинка характеризуются полностью заполненными  $(n-1)d^{10}$  и  $ns^2$ -орбиталями, отсюда следует, что они проявляют стабильную степень окисления +2.

Для них невозможна дефектность  $(n-1)d$ -оболочки (в отличие от элементов IB-подгруппы). Некоторые основные характеристики элементов подгруппы цинка приведены ниже:

Свойства	Zn	Cd	Hg
Валентная электронная конфигурация	$3d^{10}4s^2$	$3d^{10}5s^2$	$4f^{14}5d^{10}6s^2$
Атомный радиус, нм	0,139	0,156	0,160
	→ увеличивается		
Ионный радиус $\text{Э}^{2+}$ , нм	0,083	0,099	0,112
	→ увеличивается		
Потенциал ионизации, эВ	9,394	8,994*	10,438
$I_1: \text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e}$	→		
$I_2: \text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} + \bar{e}$	17,964	16,908*	18,756
	→		
ОЭО	1,5	1,7	1,8
	→ увеличивается		
Простые вещества:			
Т. пл., °C	419,7	321,3	-38,7
Т. кип., °C	906,4	766,7	356,8
	→ уменьшается		
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,14	8,65	13,55

\*высокие значения ионизационных потенциалов ртути (из-за чего не укладывается в ряд Cd), что объясняется не только результирующим действием d- и f-контракции, но и сильно выраженным эффектом проникновения 6s-электронов через двойной экран из d- и f-электронных блоков.

#### В природе

Содержание в земной коре цинка составляет  $8,3 \cdot 10^{-3}\%$ , кадмия –  $1,3 \cdot 10^{-5}\%$ , ртути –  $7 \cdot 10^{-6}\%$ . Важнейшие руды: ZnS (сфалерит, вюртцит),  $\text{ZnCO}_3$  (галмит), CdS (гриноцит), HgS (киноварь).

#### Получение

- 1) окислительный обжиг сульфидных руд:  

$$\text{ZnS (CdS)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO (CdO)} + \text{SO}_2;$$
- 2) с последующим использованием метода пирометаллургии:  

$$\text{ZnO (CdO)} + \text{C} \rightarrow \text{Zn (Cd)} + \text{CO};$$
- 3) гидрометаллургии:  

$$\text{ZnO (CdO)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 (\text{CdSO}_4) + \text{H}_2\text{O}$$
с электролизом полученных солей.

#### Физические свойства

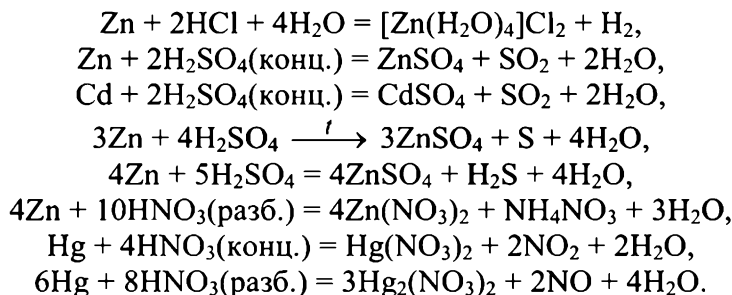
Цинк и кадмий – серебристо-белые мягкие металлы, а ртуть – единственный металл, жидкий в обычных условиях. На воздухе металлы теряют блеск, так как покрываются оксидной пленкой. В отличие от щелочноземельных элементов цинк, кадмий и ртуть являются тяжелыми металлами.



### Химические свойства

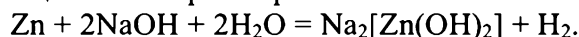
В подгруппе цинка, в противоположность подгруппе кальция, с ростом атомной массы химическая активность от Zn к Hg понижается. Самым химически активным из этих металлов является цинк.

#### 1. Взаимодействие с кислотами



#### 2. Взаимодействие со щелочами

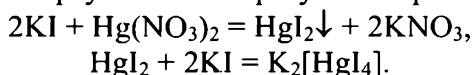
Цинк взаимодействует со щелочами при нагревании:



Кадмий со щелочами практически не реагирует.

### Комплексные соединения

Для цинка и его аналогов характерно образование комплексных соединений. Более устойчивыми являются комплексные соединения элементов с высокой массой атомов, поэтому комплексные соединения ртути легко образуются в растворах:



С избытком цианид-ионов цианиды элементов подгруппы цинка образуют комплексные соединения:



## 32.2. Соединения элементов подгруппы цинка

Оксиды	
<b>Получение</b>	Оксиды цинка ZnO и кадмия CdO можно получить при непосредственном взаимодействии металлов с кислородом: $2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO};$ $2\text{Cd} + \text{O}_2 = 2\text{CdO}.$ <p>HgO получают только косвенным путем:  <math display="block">\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} = \text{HgO} + 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}.</math></p>
<b>Физические свойства</b>	В ряду ZnO – CdO – HgO термическая устойчивость оксидов уменьшается, окраска усиливается. ZnO – белый, CdO – коричневый, HgO – красный. В воде оксиды практически нерастворимы, но с кислотами легко взаимодействуют и образуют соли.
<b>Химические свойства</b>	Для выделения цинка полученный после обогащения концентрат ZnS подвергают обжигу: $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2,$ <p>и образовавшийся оксид цинка восстанавливают углем:  <math display="block">\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}.</math> <p>HgO – не амфотерный основной оксид, однако его основные свойства выражены слабо, поэтому многие соли ртути подвергаются гидролизу, в результате которого образуются оксосоли:  <math display="block">2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HNO}_3.</math></p></p>

Гидроксиды	
<b>Получение</b>	Гидроксиды $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ получают косвенным путем: $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ .
<b>Химические свойства</b>	<p><math>\text{Zn}(\text{OH})_2</math> – амфотерное соединение, взаимодействует с кислотами и с избытком щелочей с образованием гидроксицинкатов:</p> $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4],$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2.$ <p><math>\text{Cd}(\text{OH})_2</math> с разбавленными щелочами не реагирует. Амфотерные свойства гидроксида кадмия выражены очень слабо, он лишь немного растворяется в сильно концентрированных растворах щелочей. Оба гидроксида <math>\text{Zn}(\text{OH})_2</math> и <math>\text{Cd}(\text{OH})_2</math> легко взаимодействуют с избытком раствора аммиака с образованием аммиачных комплексных соединений:</p> $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O},$ $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 6\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}.$ <p><math>\text{Hg}(\text{OH})_2</math> – неустойчив и разлагается на <math>\text{HgO}</math> и <math>\text{H}_2\text{O}</math>.</p>

Галогениды	
<b>Получение</b>	При непосредственном взаимодействии $\text{Zn}$ , $\text{Cd}$ и $\text{Hg}$ с галогенами образуются галиды, также с помощью различных других реакций, например, при взаимодействии ЭО с $\text{H}_2$ .
<b>Физические свойства</b>	Растворимость хлоридов, бромидов и йодидов элементов подгруппы цинка уменьшается в следующей последовательности: $\text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{CdBr}_2 \rightarrow \text{HgI}_2$ . Галогениды цинка (кроме фторида) очень хорошо растворимы в воде. Сулема $\text{HgCl}_2$ хорошо растворима в воде, из раствора выделяется без кристаллизационной воды; каломель $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ практически не растворима. Сулема и каломель легко возгоняются.
<b>Химические свойства</b>	<p>Безводные галогениды цинка кристаллизуются из водных растворов (<math>\text{ZnCl}_2</math> при температуре <math>&gt; 28^\circ\text{C}</math>). Расплавленный хлорид цинка легко растворяет оксиды многих металлов и поэтому применяется в качестве флюса при пайке металлов. При гидролизе <math>\text{ZnCl}_2</math> образуется малорастворимый гидроксохлорид <math>\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}</math>:</p> $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}.$ <p>При действии раствора аммиака на галогениды цинка и кадмия образуются аммиакаты <math>[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]\text{Г}_2</math>. Реакция идет иначе с хлоридом ртути (II), при наличии в растворе значительной концентрации хлорида аммония осаждается соединение, называемое “плавким белым преципитатом” (плавится с разложением при нагревании):</p> $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{Cl}} = [\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2.$ <p>В отсутствии хлорида аммония образуется амидное соединение (“неплавкий белый преципитат”): <math>\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{H}_2\text{NHg}]\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}</math>.</p>

Сульфиды	
<b>Получение</b>	Сульфиды $\text{ZnS}$ , $\text{CdS}$ , $\text{HgS}$ получают прямым синтезом или действием сероводорода на растворы солей. $\text{ZnS}$ и $\text{HgS}$ можно также получить осаждением из растворов соединений цинка и кадмия сульфид-ионом.
<b>Физические свойства</b>	<p><math>\text{ZnS}</math> – белый, <math>\text{CdS}</math> в зависимости от условий получения имеет окраску от светло-желтой до ярко-оранжевой. При осаждении из растворов образуется черная форма <math>\text{HgS}</math>, при высокотемпературном синтезе – красная. Кристаллическую структуру двух форм <math>\text{ZnS}</math> – вюртцита и сфферелита модификации <math>\text{ZnS}</math> можно получить из структуры алмаза, если половину атомов углерода в решетках алмаза заменить атомами цинка, а другую половину – атомами серы.</p>

<b>Химические свойства</b>	<p>ZnS растворяется в разбавленных кислотах с образованием соли металла и сероводорода. На сульфид кадмия разбавленные кислоты не действуют, он растворяется только в концентрированных растворах кислот. На сульфид ртути HgS практически не действуют и концентрированные кислоты, не являющиеся окислителями. Это весьма устойчивое соединение растворяется при действии сильных окислителей, например, при кипячении с царской водкой:</p> $3\text{HgS} + 8\text{HNO}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{HgCl}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}.$ <p>С сульфидами щелочных металлов HgS образует желтые растворимые комплексы <math>\text{M}_2[\text{HgS}_2]</math>.</p>
----------------------------	---

### Применение

Большая часть добываемого цинка используется для оцинкования железа (предохранения от ржавления), а также для получения различных сплавов. Из последних наиболее известны латунь (60% Cu, 40% Zn), томпак (90% Cu, 10% Zn), нейзильбер (65% Cu, 20% Zn, 15% Ni). Из кадмия изготавливают регулирующие стержни атомных реакторов. Его применяют для получения легкоплавких сплавов, гальванических покрытий, электродов щелочных аккумуляторов, механически прочных медно-кадмиевых сплавов для электропроводов и т.д. Ртуть широко используется как катод при электрохимическом получении гидроксида натрия и хлора, как катализатор в органическом синтезе (например, в производстве уксусной кислоты), для изготовления выпрямителей, ламп дневного света, ртутных манометров.

Применение соединений цинка и его аналогов весьма разнообразно. Так, их сульфиды используются в производстве минеральных красок,  $\text{HgCl}_2$  (сулема),  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (каломель) и другие препараты ртути, а также цинка – в медицине. Особым образом приготовленный кристаллический ZnS обладает способностью после предварительного освещения светиться в темноте. На этом основано его применение при работе с радиоактивными препаратами и в рентгентехнике. Сульфид кадмия CdS применяется в качестве фотосопротивления, т.е. вещества, электросопротивление которого зависит от интенсивности падающего на него света. Концентрированный раствор  $\text{ZnCl}_2$ , растворяющий клетчатку, используется в производстве пергамента.

Производные ртути (в том числе простое вещество) чрезвычайно ядовиты!

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Чем объяснить, что ртуть в ряду напряжений стоит значительно правее кадмия и цинка?
2. Сравните химическую активность цинка, кадмия и ртути с активностью щелочноземельных металлов.
3. Закончите уравнения реакции, расставьте коэффициенты:
  - а)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
  - б)  $\text{ZnS} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
  - в)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
  - г)  $\text{HgS} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
  - д)  $\text{Cd} + \text{HCl} \rightarrow$
4. Что происходит, если металлическую ртуть обработать раствором плавиковой кислоты? Напишите уравнение реакции.
5. Почему ионы элементов подгруппы цинка проявляют большую склонность к комплексообразованию, чем ионы элементов подгруппы кадмия?

## Глава 33. ЛАНТАНОИДЫ И АКТИНОИДЫ

### 33.1. Общая характеристика лантаноидов и актиноидов

В периодической системе 15 элементов, начиная от элемента 57 (La) и до элемента 71 (Lu), близкие по химическим и некоторым физическим свойствам, объединены в одну группу и названы лантаноидами (Ln).

**Влияние электронной конфигурации.**  $\text{Ln}^{3+}$  имеют электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6$  ( $n = 0-14$ ), 4f-орбитали экранируются наружной оболочкой  $5s^2 5p^6$ , и поэтому влияние на эту оболочку увеличения заряда ядра по мере роста атомного номера и влияние возрастающего числа электронов в 4f-оболочке почти компенсируют друг друга. В связи с этим 15 элементов с одинаковой электронной конфигурацией наружной оболочки проявляют очень близкие свойства.

**Ионный радиус.** 4f-электроны не полностью экранируют заряд ядра, и поэтому эффективный заряд атомного ядра, действующий на внешние электроны, с ростом атомного номера несколько увеличивается, и вместе с этим несколько уменьшается ионный радиус (лантаноидное сжатие). Уменьшение ионного радиуса усиливает поляризацию координированной воды в водном растворе и облегчает отщепление протона от аква-иона, что, вероятно, облегчает образование гидроксидов. Эти предположения подтверждаются экспериментальными данными, показывающими, что растворение гидроксидов с ростом атомного номера затрудняется (табл. 7). Полагают, что по аналогичной причине облегчается образование карбонатных и оксалатных комплексов. Из ионов с зарядом +2 наиболее стабилен  $\text{Eu}^{2+}$  с электронной конфигурацией  $4f^7$ , следующий по стабильности –  $\text{Yb}^{2+}$  с конфигурацией  $4f^{14}$ . Стабильными являются состояния  $f^0$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$ , т.е. незаполненное, заполненное наполовину или полностью заполненное состояние. Тенденция образовывать стабильные состояния с зарядом +2 у Eu и Yb проявляется и в аномально больших значениях ковалентных радиусов атомов металла для этих элементов.

**Оптические свойства.** Периодичность изменения окраски катионов  $\text{Ln}^{3+}$  в растворе и кристалле (табл. 7) непосредственно связана с электронной конфигурацией. Ионы с электронными конфигурациями  $f^0$ ,  $f^1$ ,  $f^7$ ,  $f^{13}$ ,  $f^{14}$  бесцветны, что обусловлено отсутствием у них возбужденных состояний с энергией, отвечающей видимому спектру,  $f^0$  и  $f^{14}$  образуют замкнутые оболочки, и поэтому возможен переход электронов только между орбиталями разного типа, что требует высокой энергии. Для состояния  $f^7$  переход в f-оболочке должен сопровождаться изменением спина, и поэтому имеет низкую интенсивность, к тому же из-за высокой энергии перехода поглощение проявляется в УФ-области. В состояниях  $f^1$  и  $f^{13}$  возможны электронные переходы в f-оболочке, но поскольку для f-орбиталей в отличие от d-орбиталей расщепление уровней при образовании комплекса крайне мало, поэтому мала энергия перехода между f-подуровнями и соответствующее ей поглощение проявляется в ИК-области, что и является причиной бесцветности соединений  $\text{La}^{3+}$  ( $f^0$ ),  $\text{Ce}^{3+}$  ( $f^1$ ),  $\text{Gd}^{3+}$  ( $f^7$ ),  $\text{Yb}^{3+}$  ( $f^{13}$ ),  $\text{Lu}^{3+}$  ( $f^{14}$ ).

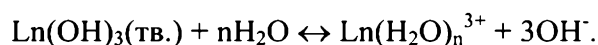
**Магнитные свойства.** Магнитная восприимчивость соединений Ln (III) также меняется периодически, но в отличие от описанного выше изменения окрашивания и магнитной восприимчивости соединений переходных 3d-элементов – изменения от  $f^1$  до  $f^7$  и от  $f^7$  до  $f^{14}$  происходят по-разному. Это обусловлено вкладом в магнитный момент в случае  $\text{Ln}^{3+}$  не только спинового 4f-электронов, но и орбитального момента. Поскольку 4f-орбитали экранированы 5s – 5p-оболочкой, в твердом веществе и в растворе магнитные свойства катионов редкоземельных элементов практически одинаковы, т.е. мало зависят от химического окружения. Магнитный момент катионов  $\text{Ln}^{3+}$  определяется полным моментом ( $J = L + S$ ), равным сумме суммарного спинового ( $S$ ) и орбитального момента ( $L$ ).

Свойства лантаноидов  
Таблица 7

Название элемента	Атомный номер	Символ	Электронная конфигурация	Ионный радиус, Å	Металлический радиус, Å	Растворимость $\text{Ln}(\text{OH})_3$ , $10^{-8}$ М	Окислитель-восстановительный потенциал, В	Цвет	Магнитная восприимчивость, $M_v$	
									$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}_2\text{O}_8$
Лантан	57	La	$f^0$	1,061	1,877	8,0	-2,52	Бесцветный	Диамагнитный	Диамагнитный
Церий	58	Ce	$f^1$	1,034	1,824	4,0	-2,33	”	2,37	-
Прозеодим	59	Pr	$f^2$	1,013	1,828	4,2	-2,47	Зеленый	3,47	3,71
Неодим	60	Nd	$f^3$	(0,995)	1,821	1,8	-2,45	Красный	3,52	3,71
Прометий	61	Pm	$f^4$	(0,979)	(1,810)	-	-2,42	-	-	-
Самарий	62	Sm	$f^5$	0,964	1,802	1,1	-2,41	Желтый	1,53	1,50
Европий	63	Eu	$f^6$	0,950	2,042	0,8	-2,40	Бесцветный	-	3,32
Гадолиний	64	Gd	$f^7$	0,938	1,802	0,9	-2,40	”	7,81	7,9
Тербий	65	Tb	$f^8$	0,923	1,782	-	-2,39	”	9,4	-
Диспрозий	66	Dy	$f^9$	0,908	1,773	-	-2,35	Желтый	-	10,5
Гольмий	67	Ho	$f^{10}$	0,894	1,766	-	-2,32	”	10,3	10,5
Эрбий	68	Er	$f^{11}$	0,881	1,757	0,7	-2,29	Красный	9,6	9,5
Тулий	69	Tm	$f^{12}$	0,869	1,746	0,6	-2,28	Зеленый	-	7,2
Иттербий	70	Yb	$f^{13}$	0,858	1,904	0,5	-2,25	Бесцветный	4,4	4,5
Лютеций	71	Lu	$f^{14}$	0,848	1,734	0,6	-2,25	”	Диамагнитный	Диамагнитный

**Изменение физических свойств.** С ростом атомного номера наблюдается как монотонное изменение ряда физических свойств, так и периодическое изменение. Ионный радиус  $\text{Ln}^{3+}$  монотонно уменьшается от 1,06Е (La<sup>3+</sup>) до 0,85Е (Lu<sup>3+</sup>). Также монотонно уменьшается атомный радиус металлов (ковалентный радиус металла), но из этой зависимости выпадают значения для Eu и Yb (табл. 7). Монотонное изменение наблюдается и для потенциалов стандартного электрода  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}$ . В этом случае увеличение потенциала ионизации атома и увеличение энергии гидратации иона с ростом атомного номера компенсируют друг друга, и изменение электродного потенциала происходит в узкой области. С другой стороны, цвет и магнитная восприимчивость меняются периодически и непосредственно связаны с электронными конфигурациями  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ln}^0$ .

**Химические свойства.** Лантаноиды следуют в таблице за щелочноземельными металлами, в трехвалентном состоянии образуют оксиды, гидроксиды, различные простые, двойные и комплексные соли. Основность оксидов (и гидроксидов) увеличивается с увеличением атомного номера, а растворимость гидроксидов уменьшается, т.е. снижается тенденция к отрыву протона от воды с образованием растворимого аква-иона.



(Ln – лантаноид, n = 6 – 9)

Хлориды, бромиды, иодиды, перхлораты, броматы, нитраты, ацетаты легко растворяются в воде, а фториды, фосфаты, карбонаты, оксалаты – труднорастворимы, но ионы  $\text{Ln}^{3+}$  с большим атомным номером образуют растворимые карбонатные и оксалатные комплексы с избытком карбонатов и оксалатов щелочных металлов. Ионы Eu, Yb, Sm в водном растворе могут восстанавливаться из  $\text{Ln}^{3+}$  в  $\text{Ln}^{2+}$ , причем Eu<sup>2+</sup> довольно устойчив. Эти двухвалентные катионы имеют свойства, близкие к свойствам катиона Ba<sup>2+</sup>. Обладающие полупроводниковыми свойствами и металлическим блеском соединения типа  $\text{LnH}_2$ , нестабильные халькогениды ( $\text{LnY}$ ) и галогениды ( $\text{LnX}_2$ ) известны для многих лантаноидов. Церий легко получить в состоянии окисления +4, и Ce<sup>4+</sup> стабилен в водном растворе в виде аква-иона и различных комплексных ионов, а также в виде соединений в твердом состоянии. Pr (IV) и Tb (IV) образуют оксиды, смешанные оксиды, фториды и комплексы с фтором, которые известны и для Nd (IV), Dy (IV).

**Актиноиды.** Вторая близкая к лантаноидам последовательность состоит из 15 элементов от элемента номер 89 (Ac) до элемента номер 103 (Lr), которые называют актиноидами. Последовательность заполнения 5f-оболочки в основном такая же, как и при заполнении 4f-оболочки в ряду лантаноидов. Наиболее важное различие состоит в том, что актиноиды легче, чем лантаноиды, образуют ионы со степенью окисления, отличной от +3 (табл. 8). У первой половины актиноидов энергия возбуждения 5f → 6d меньше, чем энергия возбуждения 4f → 5d у соответствующих лантаноидов (и соединения 6d-элементов поэтому оказываются стабильнее), и экранирование 5f-электронов внешней 6s – 6p-оболочкой менее полное, чем 4f-электронов. Этим и объясняются различия в свойствах лантаноидов и актиноидов.

Таблица 8

Состояние окисления актиноидов (все значения положительные)

<sup>89</sup> Ac	<sup>90</sup> Th	<sup>91</sup> Pa	<sup>92</sup> U	<sup>93</sup> Np	<sup>94</sup> Pu	<sup>95</sup> Am	<sup>96</sup> Cm	<sup>97</sup> Bk	<sup>98</sup> Cf	<sup>99</sup> Es	<sup>100</sup> Fm	<sup>101</sup> Md	<sup>102</sup> No
						2			2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4					
		5	5	5	5	5							
			6	6	6	6							
				7	7								



### Применение

Благодаря высокой температуре плавления, оксиды, сульфиды, нитриды и карбиды лантаноидов используются для изготовления огнеупорной керамики. Разнообразно применение соединений лантаноидов в производстве специальных стекол. Использование актиноидов и их соединений связано в основном с проблемой использования внутриатомной энергии. Торий представляет интерес как легирующая добавка для получения жаропрочных сплавов.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Лантаноиды и актиноиды с точки зрения строения атома. Изменение свойств и соединения f-элементов.
2. Отношение f-элементов к воде, кислотам, неметаллам. Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Закончите уравнения реакций и назовите полученные продукты:
  - а)  $\text{Ce} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
  - б)  $\text{Eu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
  - в)  $\text{La} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
  - г)  $\text{Ho} + \text{N}_2 \rightarrow$
4. Галогениды и сульфаты Sm, Eu и Yb (II) являются сильными восстановителями. Составьте уравнения соответствующих реакций.
5. Составьте уравнения реакций образования карбидов Pr и Nd.



## Литература

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: Химия. – Т. 1, 2, 3.- 2005.
2. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия в двух томах. – М.: Мир, 2004. – 679 с.
3. Дробашева Т.И. Общая химия. – Ростов-на-Дону: Деникс, 2004.
4. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии в двух томах. – М.: Мир, 2002.
5. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2002.
6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. – 743 с.
7. Карапетьянц М.Х., Дракин С.Н. Общая и неорганическая химия. – 4-е изд., стереотип. – М.: Химия, 2000. – 592 с.
8. Глинка Н.А. Общая химия / под ред. А.И. Ермакова. – 28-е изд., перераб. и доп. – М.: Интеграл-Пресс, 2000. – 728 с.
9. Угай Я.А. Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2000. – 527 с.
10. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высшая школа, 2000. – 557 с.
11. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 1994.
12. Химия и периодическая таблица / под ред. К. Сайто. – М.: Мир, 1982. – 320 с.

## Оглавление

Предисловие	3
Предмет химии	4
<b>Раздел I. Теоретические основы химии</b>	
<b>Глава 1. Атомно-молекулярная теория</b>	5
1.1. Основные понятия химии	5
1.2. Основные законы химии	6
<b>Глава 2. Строение атома</b>	9
2.1. Атомные модели	9
2.2. Квантово-механическая модель атома	10
2.3. Волновая функция. Квантовые числа	11
2.4. Принцип заполнения орбиталей	13
<b>Глава 3. Периодический закон</b>	15
3.1. Открытие периодического закона	15
3.2. Классификация элементов на основе периодической системы	16
3.3. Свойства элементов и периодичность их изменения	18
3.4. Периодически и неперіодически изменяющиеся свойства	20
<b>Глава 4. Химическая связь и строение молекул</b>	23
4.1. Основные характеристики химической связи	23
4.2. Основные виды связей	23
4.3. Ковалентная связь. Метод валентных связей	24
4.4. Метод молекулярных орбиталей (МО). Линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО)	30
4.5. Межмолекулярное взаимодействие	35
4.6. Водородные связи	36
4.7. Ионная химическая связь	36
4.8. Металлическая связь	37
<b>Глава 5. Химическая термодинамика</b>	41
5.1. Основные понятия термодинамики	41
5.2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия	41
5.3. Термохимические расчеты. Закон Гесса	43
5.4. Энтропия химической реакции. Второй закон термодинамики	44
5.5. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и направленность химических реакций	45
<b>Глава 6. Химическая кинетика</b>	48
6.1. Скорость химической реакции и факторы, влияющие на нее	48
6.2. Химическое равновесие	53
<b>Глава 7. Растворы. Теория электролитической диссоциации</b>	56
7.1. Физико-химическая природа растворов и процессов растворения	56
7.2. Законы идеальных растворов	58
7.3. Роль энтальпийного и энтропийного факторов в процессе растворения вещества	60
7.4. Способы выражения состава растворов	60
7.5. Теория электролитической диссоциации Аррениуса	62
7.6. Теории кислот и оснований	65
7.7. Ионное произведение воды. Расчет pH и pOH	66
7.8. Гидролиз солей	67
<b>Глава 8. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)</b>	69
8.1. Типы окислительно-восстановительных реакций	69
8.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	70

<b>Глава 9. Периодические закономерности в системе химических элементов</b>	<b>73</b>
9.1. Закономерности расположения металлов и неметаллов в периодической системе элементов	73
9.2. Закономерности изменения свойств химических элементов	74
9.3. Характеристика элементов второго периода и их соединений	75
9.4. Характеристика элементов третьего периода и их соединений	76
<b>Раздел II. Химия неметаллов</b>	
<b>Глава 10. Водород и его соединения</b>	<b>77</b>
10.1. Водород	77
10.2. Соединения водорода	79
<b>Глава 11. Элементы VIIA-подгруппы</b>	<b>81</b>
11.1. Галогены. Общая характеристика элементов	81
11.2. Соединения галогенов	83
<b>Глава 12. Элементы VIA-подгруппы</b>	<b>86</b>
12.1. Общая характеристика элементов	86
12.2. Кислород	87
12.3. Сера и ее соединения	90
12.4. Подгруппа селена	94
12.5. Соединения селена, теллура, полония	95
<b>Глава 13. Элементы VA-подгруппы</b>	<b>97</b>
13.1. Общая характеристика элементов	97
13.2. Азот и его соединения	97
13.3. Фосфор и его соединения	105
13.4. Подгруппа мышьяка	108
<b>Глава 14. Элементы IVA-подгруппы</b>	<b>110</b>
14.1. Общая характеристика элементов	110
14.2. Углерод и его соединения	110
14.3. Соединения углерода	113
14.4. Кремний и его соединения	115
<b>Глава 15. Бор и его соединения</b>	<b>119</b>
15.1. Бор и его свойства	119
15.2. Соединения бора	119
<b>Глава 16. благородные газы</b>	<b>122</b>
16.1. Общая характеристика благородных газов	122
16.2. Соединения благородных газов	123
<b>Раздел III. Химия металлов</b>	
<b>Глава 17. Комплексные соединения</b>	<b>125</b>
17.1. Общая характеристика координационных соединений. Теория Вернера	125
17.2. Номенклатура комплексных соединений	126
17.3. Природа химической связи в комплексных соединениях	127
17.4. Взаимное влияние лигандов	131
17.5. Константы устойчивости комплексных ионов	132
<b>Глава 18. Обзор металлов</b>	<b>134</b>
18.1. Свойства металлов. Металлическая связь	134
18.2. Получение металлов	135
18.3. Электродные потенциалы	136
18.4. Ряд напряжений металлов	137
18.5. Коррозия металлов. Методы защиты от коррозии	139
<b>Глава 19. Сплавы. Диаграммы состояния металлических сплавов</b>	<b>141</b>
<b>Глава 20. Элементы IVA-подгруппы</b>	<b>144</b>

20.1.	Общая характеристика элементов	144
20.2.	Соединения элементов подгруппы германия	145
<b>Глава 21.</b>	<b>Элементы IIIA-подгруппы</b>	148
21.1.	Общая характеристика элементов IIIA-подгруппы	148
21.2.	Алюминий	148
21.3.	Алюминий и его соединения	150
21.4.	Подгруппа галлия	152
<b>Глава 22.</b>	<b>Элементы IIA-подгруппы</b>	156
22.1.	Общая характеристика элементов	156
22.2.	Соединения элементов IIA-подгруппы	157
<b>Глава 23.</b>	<b>Элементы IA-подгруппы</b>	162
23.1.	Общая характеристика элементов	162
23.2.	Соединения щелочных металлов	163
<b>Глава 24.</b>	<b>Химия d-элементов</b>	167
24.1.	Общая характеристика d-элементов	167
24.2.	Соединения элементов подгруппы скандия (Sc, Y, La, Ac)	169
<b>Глава 25.</b>	<b>Элементы IVB-подгруппы</b>	171
25.1.	Общая характеристика	171
25.2.	Соединения элементов подгруппы титана	172
<b>Глава 26.</b>	<b>Элементы VB-подгруппы</b>	175
26.1.	Общая характеристика элементов	175
26.2.	Соединения элементов подгруппы ванадия	176
<b>Глава 27.</b>	<b>Элементы VIB-подгруппы</b>	180
27.1.	Общая характеристика элементов VIB-подгруппы	180
27.2.	Соединения элементов подгруппы хрома	182
<b>Глава 28.</b>	<b>Элементы VIIB-подгруппы</b>	186
28.1.	Общая характеристика элементов	186
28.2.	Соединения элементов подгруппы марганца	188
<b>Глава 29.</b>	<b>Элементы VIIIB-подгруппы</b>	191
29.1.	Общая характеристика элементов	191
29.2.	Соединения элементов семейства железа	192
<b>Глава 30.</b>	<b>Платиновые металлы</b>	195
30.1.	Общая характеристика платиновых металлов	195
30.2.	Соединения элементов платиновых металлов	196
<b>Глава 31.</b>	<b>Элементы IB-подгруппы</b>	198
31.1.	Общая характеристика элементов IB-подгруппы меди	198
31.2.	Соединения элементов IB-подгруппы	199
<b>Глава 32.</b>	<b>Элементы IIB-подгруппы</b>	202
32.1.	Общая характеристика элементов	202
32.2.	Соединения элементов подгруппы цинка	203
<b>Глава 33.</b>	<b>Лантаноиды и актиноиды</b>	206
33.1.	Общая характеристика лантаноидов и актиноидов	206
<b>Литература</b>		210

*Учебное издание*

*Куанышева Галина Сасагазиевна  
Буркитбаев Мухамбеткали Мырзабаевич  
Джамансариева Калкыз Утемисовна*

**КРАТКИЙ КУРС  
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ**

*Учебное пособие*

**Издание второе**

*Редактор Г.С. Бекбердиева  
Компьютерная верстка Т.Е. Сапаровой  
Дизайн обложки Р. Скаков*

**ИБ № 5374**

Подписано в печать 24.08.11. Формат 60х90 1/8. Бумага офсетная.  
Печать цифровая. Объем 17,83 п.л. Тираж 500 экз. Заказ № 658.  
Издательство «Қазақ университеті» Казахского национального  
университета им. аль-Фараби. 050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.  
Отпечатано в типографии издательства «Қазақ университеті».